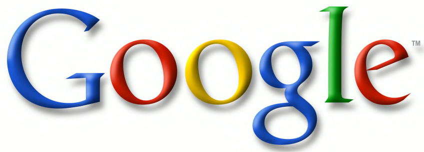
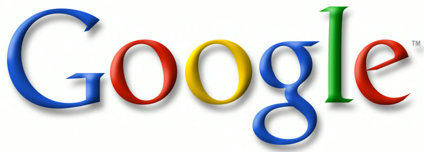
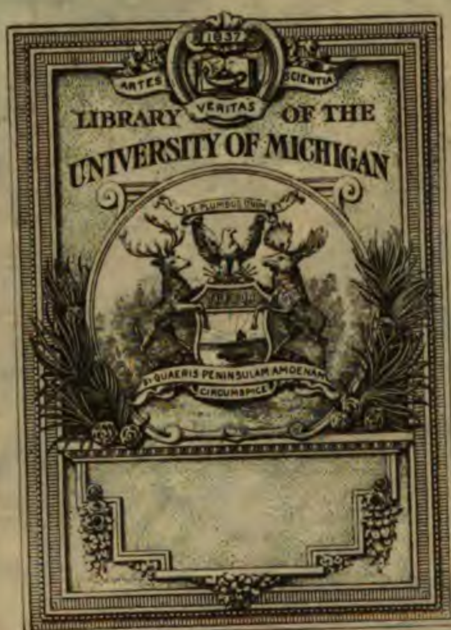
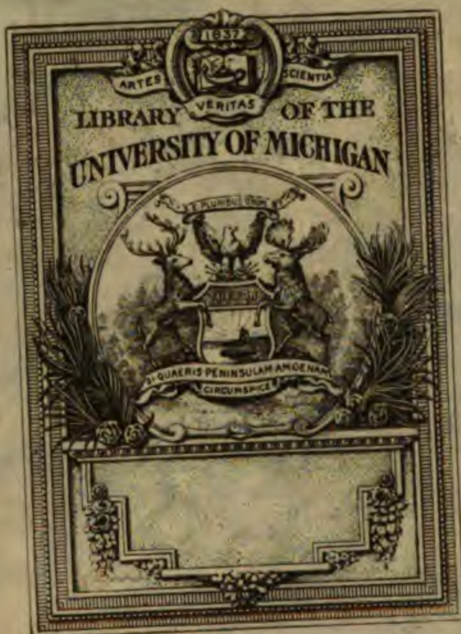







1837
ARTES
SCIENTIA
VERITAS
LIBRARY
OF THE
UNIVERSITY OF MICHIGAN
E PLURIBUS UNUM
SI QUAERIS PENINSULAM AMOENAM
CIRCUMSPICE




1837
ARTES
VERITAS
SCIENTIA
LIBRARY OF THE
UNIVERSITY OF MICHIGAN
SI QUAERIS PENINSULAM AMOENAM
CIRCUMSPICE



LES

PROPRIÉTÉS OPTIQUES

DES SOLUTIONS.

PARIS, IMPRIMERIE GAUTHIER-VILLARS,

50193 QUAI DES GRANDS-AUGUSTINS, 55.

LES

PROPRIÉTÉS OPTIQUES

DES SOLUTIONS,

PAR

C. CHÉNEVEAU,

DOCTEUR ÈS SCIENCES,
CHEF DE TRAVAUX PRATIQUES DE PHYSIQUE
A LA FACULTÉ DES SCIENCES.



PARIS,

GAUTHIER-VILLARS, IMPRIMEUR-LIBRAIRE
DU BUREAU DES LONGITUDES, DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE,
Quai des Grands-Augustins, 55.

1913

INTRODUCTION.

Le présent Ouvrage n'est en somme qu'une nouvelle édition de ma Thèse *Recherches sur les propriétés optiques des solutions et des corps dissous*. Il faut entendre ici par propriétés optiques les propriétés réfractives et dispersives qu'une compétence acquise par plus de dix années de travail me permet seulement de traiter ; ce n'est donc réellement qu'une partie, si importante qu'elle puisse être, d'un traité général de l'optique des solutions qui devrait comprendre en outre les phénomènes d'absorption, de polarisation rotatoire, de polarisation rotatoire magnétique. D'ailleurs le cadre que je me suis imposé pour cet Ouvrage n'aurait pas permis une telle extension.

J'ai cependant jugé inutile de reproduire certains points de mon premier Mémoire, en particulier l'historique, tout en conservant une bibliographie aussi complète que possible qui permet d'ailleurs de recourir aux sources anciennes. Pour le spécialiste, l'étude des travaux un peu éloignés de nous est certes souvent fort importante ; mais pour le lecteur, physicien ou chimiste, qui cherche à se mettre au courant d'une question ou qui a besoin de se servir de certaines données théoriques ou expérimentales, ce sont les résultats les plus récents qui doivent présenter le plus d'intérêt.

En ce qui concerne la mise au point du sujet, j'ai cherché à donner une idée assez complète des travaux qui ont été effectués sur les propriétés optiques des solutions depuis l'apparition de

mon premier Mémoire, c'est-à-dire pendant ces quatre dernières années. Je n'ai pas la prétention de les citer tous; à notre époque, la production scientifique est tellement intense et même souvent encore si dispersée qu'on peut considérer comme bien imprudent celui qui prétendrait connaître, de façon absolue, tout ce qui a paru sur un sujet déterminé; cependant celui qui est bien au courant d'une question qui l'intéresse tout particulièrement a peu de chance d'ignorer, par la lecture des périodiques spéciaux, l'importance et l'originalité d'une nouvelle recherche.

Au point de vue pratique, les chimistes sont appelés, de préférence à tous autres techniciens, à effectuer des mesures d'indices de réfraction et de dispersions et à utiliser les lois qui régissent ces grandeurs optiques dans leurs recherches scientifiques ou industrielles. J'ai cru intéressant d'ajouter à leur intention quelques indications sur les rapports entre les propriétés optiques et les propriétés chimiques des corps purs ou à l'état dissous. J'ai cru bon également, aussi bien pour les physiciens que pour les chimistes, de dire un mot des lois d'Havelock et de la biréfringence artificielle dans les liquides qui pourra sans doute s'appliquer à certaines solutions.

Bien fastidieuse serait la documentation, purement numérique, intercalée dans le corps d'un pareil Livre, en dehors des résultats nécessaires à la compréhension des expériences. Aussi ai-je rejeté les Tableaux à la fin du Volume après la description de méthodes et appareils de mesure qui ne peuvent guère intéresser que le technicien.

D'ailleurs, pour rassembler tous les documents et les maintenir au courant des progrès de la Science, la bonne volonté d'un seul homme ne peut suffire. Aussi faut-il louer l'effort considérable fourni pendant ces dernières années pour concentrer les données numériques utiles et certaines et pour les rajeunir dès que cela est nécessaire. Il n'est peut être pas inutile de rappeler ici le *Recueil*

de Constantes de la Société de Physique, rassemblées et vérifiées par MM. Abraham et P. Sacerdote, et les *Tables annuelles de Constantes physico-chimiques*, publiées par un Comité international, dont M. C. Marie est le secrétaire général. Le lecteur y trouvera tous renseignements numériques sur les indices de réfraction et les dispersions les plus récemment déterminées et que, modeste collaborateur à ces œuvres, j'y ai systématiquement classés.

J'ai ainsi l'espoir d'avoir fait un travail utile aux chercheurs, si imparfait qu'il puisse encore être, non seulement pour éprouver la valeur des théories mais pour augmenter également le champ de nos connaissances expérimentales.

C. Chéneveau.



LES

PROPRIÉTÉS OPTIQUES

DES SOLUTIONS.

CHAPITRE I.

LES LOIS THÉORIQUES DE LA RÉFRACTION DES SOLUTIONS ET DES CORPS DISSOUS.

---

§ I. — Lois générales exprimant la relation entre l'indice de réfraction d'un corps et sa densité.

1. *Loi de Gladstone* (Beer et Landolt) $\frac{n-1}{d} = \text{const.}$ — Si l'on admet cette hypothèse, qu'un milieu transparent est constitué par des molécules réfringentes réparties dans un milieu identique à l'éther du vide, l'excès de l'indice de réfraction du milieu sur celui du vide, $n-1$, est nécessairement proportionnel au nombre de molécules, donc à la densité d du corps. Comme d'ailleurs le volume spécifique $v = \frac{1}{d}$, on a aussi bien $(n-1)v = \text{const.}$ (¹). On

---

(¹) Sans compter la formule $\frac{n^2-1}{d} = \text{const.}$, aujourd'hui considérée comme insuffisante, de nombreux auteurs en ont proposé d'autres plus ou moins empiriques dont les résultats ne sont pas plus simples que ceux obtenus par les lois de Gladstone et de H.-A. Lorentz.

Formules de Ketteler :

1° $\frac{n^2-1}{d}(1-\beta d-\gamma d^2-\delta d^3-\varepsilon d^4) = C$; d, densité; β, γ, δ, ε, constantes;

2° $(n^2-1)(v-\beta) = C(1-\alpha e^{kt})$; $v = \frac{1}{d}$, volume spécifique de la substance

peut encore envisager cette loi comme la conséquence de la considération théorique suivante : le *retard optique*, apporté à la propagation de la lumière par la matière d'indice n, par rapport au vide, est $(n-1)e$, pour une épaisseur e de cette matière traversée par les rayons lumineux. Pour une substance homogène de densité d, où les molécules sont supposées sphériques, symétriquement et également réparties, on peut considérer que, dans un cylindre de longueur e et de section normale s, le nombre des molécules de masse M a pour valeur $m = \frac{ksed}{M}$. Donc, k étant la fraction de l'unité de volume réellement occupée par les molécules du corps

$$(n-1)e = \frac{n-1}{d}\frac{mM}{ks} \quad \text{ou} \quad \frac{n-1}{d} = (n-1)\frac{eks}{mM}.$$

Comme, pour une même surface s, m variera proportionnellement à e, $\frac{n-1}{d}$ sera constant pour un même corps.

Cette démonstration n'est certes qu'assez grossière, et la formule est encore considérée par beaucoup de savants comme *empirique*.

à la température t ; β, partie du volume v réellement occupée par la matière : C, x, k, constantes ;

3° $\frac{n^2-1}{n^2+x}\frac{1}{d}$ = const. ; x étant un nombre à déterminer empiriquement pour chaque substance.

Formule d'Hibbert : $(n^2-1)(v-\beta)$ = const.

Formule de Johst : $\frac{\sqrt{n}-1}{d}$ = const.

Formule d'Eykman : $\frac{n^2-1}{n+0,4}\frac{1}{d}$ = const.

Formule d'Edwards : $\frac{n-1}{nd}$ = const., etc.

Formule de Zecchini : $\frac{n^2-1}{n^2+3}\frac{1}{d}$ = const.

Formule de Mac Laurin : $\frac{n^2-1}{n^2+a}\frac{1}{d}$ = const. ; a, constante donnée par la théorie des électrons.

Je dois dire que, dans mes recherches, la formule

$$\frac{n^2-1}{(n^2+1)d} = \text{const.}$$

m'a parfois donné des résultats qui, à l'ordre de grandeur près, mènent aux mêmes conclusions que la loi de Lorentz.

2. *Loi de R. Lorenz et de H.-A. Lorentz* $\frac{n^2-1}{(n^2+2)d}=\text{const.}$ — Dans un premier Mémoire, R. Lorenz avait cherché, en s'appuyant sur une théorie personnelle de la lumière, à établir une relation entre n et d à diverses températures et pour des états physiques différents. Il n'avait pour cela tenu compte que de l'indice de réfraction absolu, réduit à une longueur d'onde infiniment grande, et avait trouvé que, pour les corps isotropes, cette quantité, désignée par A, était donnée par l'équation

$$\frac{A^2-1}{A^2+2}v=P\left(1-\frac{a^2}{v^2}\right),$$

v étant le volume de l'unité de poids du corps, P et a des constantes pour les variations de température et de volume. R. Lorenz admettait d'ailleurs que les corps étaient composés de molécules séparées par des intervalles dans lesquels la vitesse de la lumière égalait celle qu'elle a dans le vide, intervalles non influencés par les variations de t et de v.

Ce résultat ne dépend pas de la forme de la molécule et, pour en tenir compte, R. Lorenz a reconnu que le calcul ne donnait de résultat simple que dans le cas de molécules sphériques ; il a trouvé pour l'indice n, correspondant à une longueur d'onde quelconque λ, la relation

$$\frac{n^2-1}{n^2+2}v=\frac{n'^2-1}{n'^2+2}v'\left(1+\frac{n'^2-1}{n'^2+2}\,\frac{16\pi^2}{5}\,\frac{\varepsilon^2}{\lambda^2}\right),$$

en supposant que la vitesse de la lumière est toujours la même à l'intérieur des surfaces sphériques qui limitent les molécules, en appelant n' l'indice de réfraction de la molécule, v le volume de l'unité de poids du corps, v' le volume de l'unité de poids des molécules de rayon ε.

La constance du premier membre de l'équation, établie par l'expérience, permet à R. Lorenz de conclure que les propriétés optiques des molécules sont, à un degré remarquable, indépendantes des variations de température, de poids spécifique et d'état physique.

H.-A. Lorentz déduit une relation identique en s'appuyant sur *la théorie électromagnétique de la lumière*. Plus tard, le même savant établit la formule $\frac{n^2-1}{(n^2+2)d}$ dans la théorie des électrons.

Nous verrons plus loin la démonstration de la formule de H.-A. Lorentz dans cette nouvelle théorie.

3. *Démonstration de la loi de Lorentz à l'aide de la théorie des diélectriques.* — On peut cependant, en s'appuyant sur les idées de Clausius et de Sir W. Thomson relatives aux diélectriques, donner une démonstration très rapide de la loi de H.-A. Lorentz. Cette démonstration a été indiquée récemment par M. Sagnac.

Clausius suppose qu'un diélectrique est formé d'un ensemble de petites sphères conductrices représentant les particules matérielles, séparées par des intervalles vides de matière.

Considérons une sphère diélectrique de volume V contenant un grand nombre de sphères conductrices élémentaires, placée dans un champ électrique. Le volume total de ces sphères est gV, si g est la fraction de l'unité de volume du diélectrique occupée par l'ensemble des sphères élémentaires que renferme cette unité de volume. Chaque sphère élémentaire, dont le rayon est considéré comme petit vis-à-vis de ses distances aux sphères voisines, s'électrise par influence ; elle acquiert un *moment électrique* élémentaire qu'on peut calculer comme si cette sphère existait seule dans le champ électrique F *supposé uniforme* dans un volume comparable à celui de la sphère élémentaire. On démontre que le moment élémentaire d'une sphère conductrice a pour valeur $\frac{3}{4\pi}$ F par unité de volume ([1]). Pour la sphère diélectrique le moment sera donc

$$M = \frac{3}{4\pi} F g V.$$

([1]) En effet :

La couche électrique d'influence prise par une sphère dans un champ uniforme F est une *couche de glissement* ainsi définie : on imagine le volume v de la sphère uniformément électrisé; soit ρ la densité cubique de cette électrisation; la quantité d'électricité totale est

$$m = \frac{4}{3}\pi r^3 \rho,$$

si r désigne le rayon de la sphère. On suppose que la sphère O est ainsi électrisée négativement (charge $-m$) et l'on imagine une seconde sphère identique mais positive (charge $+m$) obtenue en faisant glisser très peu la première sphère, le centre O venant en O' dans le sens du champ influençant F (*fig.* 1). Pour que la couche d'influence définie par la superposition des deux sphères positive et néga-

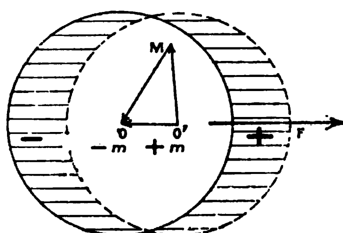
La théorie des diélectriques de Sir W. Thomson, où le diélectrique est considéré comme continu et caractérisé par sa constante diélectrique K, conduit d'autre part à la valeur du moment ([1])

$$M' = \frac{3}{4\pi} F \frac{K-1}{K+2} V.$$

---

tive représente la couche produite par l'influence, il faut qu'elle produise en un point M quelconque de l'intérieur de la sphère un champ — F égal et opposé au champ influençant de manière que le champ soit nul partout à l'intérieur de la sphère. Or la masse négative agit seulement par la masse $\frac{3}{4}\pi\overline{OM}^3 \cdot \rho$ intérieure à

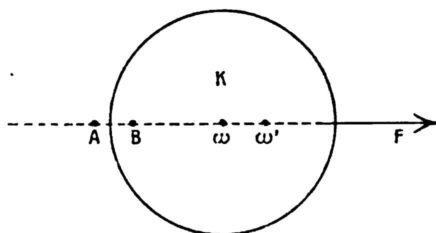
Fig. 1.



la sphère de rayon OM et produit en M le champ $\frac{4}{3}\pi\overline{MO}.\rho$ dirigé suivant MO. La masse positive produit de même le champ $\frac{4}{3}\pi\overline{O'M}.\rho$ dirigé suivant O'M. La couche de glissement produit donc en M le champ résultant des deux précédents, c'est-à-dire $\frac{4}{3}\pi\overline{O'O}.\rho$ dirigé suivant O'O, c'est-à-dire en sens contraire de F. Il faut que ce champ ait la grandeur de F. Donc $\overline{O'O}.\rho = \frac{3}{4\pi}F$. Enfin le moment de a sphère est celui du double point (O, O') formé par les masses $-m$ et $+m$ distantes de $\overline{OO'}$; c'est $m.\overline{OO'}$, et, par unité de volume, c'est $\overline{OO'}.\rho$, donc $\frac{3}{4\pi}F$.

([1]) Une sphère formée d'un diélectrique de constante spécifique K et placée dans un champ électrique inducteur uniforme F se polarise de manière à se

Fig. 2.



recouvrir d'une couche superficielle de polarisation qu'on peut représenter par une couche de glissement comme dans le cas d'une sphère conductrice. Le double

On a donc, en identifiant les deux valeurs précédentes de M,

$$g = \frac{K-1}{K+2} \quad (^1).$$

Si le diélectrique est comprimé ou dilaté sans changement de température, et si l'on admet qu'il reste formé des mêmes particules élémentaires seulement plus rapprochées ou plus écartées, il y a simplement variation de g proportionnellement à la densité d du diélectrique. Le rapport

$$u = \frac{g}{d} = \frac{K-1}{K+2}\frac{1}{d}$$

demeure constant. La constante u de Clausius représente le volume total de sphères élémentaires qui se trouvent dans l'unité de masse du diélectrique.

Si l'on considère avec Maxwell que, pour une longueur d'onde infinie,

$$K = n^2,$$

---

point électrisé équivalent pour les actions électriques à la couche d'influence est formé par une masse $-\mu$ placée au centre ω de la sphère et une masse $+\mu$ placée au centre ω' de la sphère transportée de $\omega\omega'$ dans le sens du champ F (*fig.* 2). Comme pour une sphère conductrice on démontre que ce double point produit, à l'intérieur de la sphère, un champ uniforme de sens $\omega\omega'$ et de grandeur $\frac{4}{3}\pi\overline{\omega'\omega}\rho = \frac{\mu\overline{\omega'\omega}}{r^3}$, r étant le rayon de la sphère.

Au point A sur le diamètre $\omega\omega'$ à l'extérieur et près de la sphère le double point produit le champ $\frac{\mu}{\overline{A\omega}^2} - \frac{\mu}{\overline{A\omega'}^2} = \Delta\frac{\mu}{r^2} = \frac{2\mu}{r^3}\Delta r = \frac{2\mu\overline{\omega'\omega}}{r^3}$.

Exprimons que le flux d'induction se conserve de A où le champ est $F + \frac{2\mu\overline{\omega'\omega}}{r^3}$ en B, point intérieur voisin de A, où le champ est $F - \frac{\mu\overline{\omega'\omega}}{r^3}$. On a

$$F + \frac{2\mu\overline{\omega'\omega}}{r^3} = K\left(F - \frac{\mu\overline{\omega'\omega}}{r^3}\right).$$

D'où, pour le moment de la sphère de volume $V = \frac{4}{3}\pi r^3$, la valeur

$$M = \mu\overline{\omega'\omega} = \frac{3}{4\omega}V\frac{K-1}{K+2}F.$$

(1) La formule dite de *Clausius Mossotti* dérive de celle-ci ; elle donne

$$K = \frac{1+2g}{1-g}.$$

on a alors la formule

$$\frac{n^2-1}{n^2+2}\frac{1}{d} = \text{const.}$$

4. *Démonstration de la loi de Lorentz dans la théorie des électrons.* — Imaginons, avec J.-J. Thomson et Lorentz, que l'atome d'un corps est constitué par un ou plusieurs centres chargés positivement, dont l'ordre de grandeur est celui de l'atome, autour desquels peuvent graviter des électrons ou corpuscules négatifs dont la masse est le $\frac{1}{1000}$ de l'atome d'hydrogène (1).

On peut supposer que la lumière se propage dans ce corps *transparent, à dispersion normale*, en mettant en vibration ces centres ou ces électrons que je désignerai sous le nom général de *particules*, et alors la vitesse de propagation de la lumière, donc l'indice de réfraction, dépendront de cette action sur les particules.

On doit d'ailleurs admettre, ainsi que nous le verrons, que les *vibrations propres dans l'ultraviolet* sont produites par des *électrons négatifs* tandis que les *vibrations propres dans l'infrarouge* sont produites par *la masse pondérable, chargée positivement, des atomes ou de la molécule*.

Supposons donc qu'à l'état de repos, les particules de charge e, de même espèce, soient écartées de leur position d'équilibre par l'action périodique de la lumière et qu'elles soient attirées vers cette position par une force proportionnelle au déplacement x; pour chaque particule de masse m et de charge e, l'équation du mouvement sera

$$m\frac{d^2x}{dt^2} + kx = Xe. \qquad (1)$$

D'une façon générale, le champ lumineux X n'est pas égal au champ électrique h, mais à ce champ augmenté d'une quantité proportionnelle à la polarisation diélectrique P.

On entend par polarisation diélectrique la somme des moments électriques totaux pour l'unité de volume, ex, dus à un déplace-

(1) Le mot de corpuscule ou ion est employé de préférence quand on considère la matière et la charge: le terme électron, quand on considère la charge seule sans son support matériel. On ne devrait appeler *ions* que les produits de l'électrolyse.

ment x d'une charge e [1]. Pour N particules identiques par unité de volume

$$(2) \qquad P = Nex.$$

On supposera donc que

$$(3) \qquad X = h + \alpha P = h + \alpha Nex.$$

En effet, l'influence d'un milieu transparent, à dispersion normale, sur la lumière qui le traverse peut être considérée comme constituée de deux parties : l'une qui représente, dans chaque molécule ou particule individuelle, les parties vibrant avec certaines fréquences naturelles et l'autre qui est la condition physique de l'agrégation des molécules composant le milieu. La force imprimée pour produire le mouvement actuel n'est donc pas simplement Xe, X étant la composante de la force électrique dans la direction de l'onde lumineuse incidente, mais possède un terme additionnel qui *exprime l'effet des molécules environnantes;* la conception la plus simple de cet effet suppose un terme directement proportionnel à chaque instant à la polarisation moyenne P des molécules environnantes.

D'autre part, l'action de la lumière est périodique et

$$(4) \qquad X = X_0 \sin \omega t,$$

$\omega = \frac{2\pi}{T} = \frac{2\pi V}{\lambda}$; T, période; λ, longueur d'onde; V, vitesse de la lumière.

On conçoit alors que les particules, quelle que soit leur période propre d'oscillation, puissent vibrer synchroniquement avec l'ébranlement, c'est-à-dire que, la résonance établie, le déplacement x sera périodique également pour ces particules

$$(5) \qquad x = x_0 \sin \omega t.$$

La fréquence des vibrations étant identique, puisqu'il y a résonance.

---

[1] Il n'y a dans chaque molécule qu'une particule chargée qui puisse être déplacée de sa position d'équilibre P. Si cette particularité a la charge e, les autres ont donc la même action qu'une charge $-e$ au point P. Si la particule mobile vient donc en P', on a un système de deux charges $+e$ en P' et $-e$ en P, c'est-à-dire un couple électrique dont le moment est $e \times PP'$ (Lorentz).

La polarisation P sera donc une fonction sinusoïdale du temps [formule (10)].

Alors

$$\frac{d^2x}{dt^2} = -\omega^2 x_0 \sin \omega t, \tag{6}$$

et (1) devient, d'après (4), (5) et (6),

$$(k - m\omega^2)x_0 = X_0 e.$$

Soit ω_0 la pulsation des oscillations propres des particules (¹)

$$x_0 = \frac{X_0 e}{m(\omega_0^2 - \omega^2)}. \tag{7}$$

On a donc, d'après les équations (2), (3) et (7),

$$P_0 = \frac{N e^2 X_0}{m(\omega_0^2 - \omega^2)},$$

$$X_0 = h_0 + \alpha P_0 = h_0 + \alpha \frac{N e^2 X_0}{m(\omega_0^2 - \omega^2)},$$

$$h_0 = X_0 \left[1 - \frac{\alpha N e^2}{m(\omega_0^2 - \omega^2)}\right], \tag{8}$$

pour ces particules de l'espèce que nous désignerons par l'indice zéro et dont la pulsation est ω_0.

Appliquons les équations générales entre les vecteurs champ électrique h et champ magnétique H. Supposons le cas d'ondes planes, de vibrations rectilignes et de variations sinusoïdales de ces vecteurs, on aura alors

$$(9) \quad \begin{cases} \text{rot.}\, h\ (^2) = \mu \dfrac{\partial H}{\partial t}, & \mu \text{ perméabilité magnétique,} \\ -\text{rot.}\, H = \dfrac{\partial h}{\partial t} + 4\pi \dfrac{\partial P}{\partial t}; \end{cases}$$

(¹) Si le mouvement d'ébranlement cesse, on a effet

$$k - m\omega_0^2 = 0.$$

(²) rot. h signifie *rotation de h* et caractérise un vecteur dont les composantes sont $\frac{\partial h_z}{\partial y} - \frac{\partial h_y}{\partial z}$, $\frac{\partial h_x}{\partial z} - \frac{\partial h_z}{\partial x}$, $\frac{\partial h_y}{\partial x} - \frac{\partial h_x}{\partial y}$; h_x, h_y, h_z étant les composantes du vecteur h : $\overline{h} = \overline{h_x} + \overline{h_y} + \overline{h_z}$. Dans le cas où h est dirigé suivant l'axe des x, on

P, h sont, par exemple, dans une direction parallèle à l'axe des x, H sera alors dans une direction rectangulaire y. On a de plus

$$(10)\quad \begin{cases} P = P_0 \sin\omega\left(t - \frac{z}{V}\right), \\ h = h_0 \sin\omega\left(t - \frac{z}{V}\right), \\ H = H_0 \sin\omega\left(t - \frac{z}{V}\right), \end{cases}$$

V étant la vitesse de propagation dans le milieu considéré.

Les équations (9) donnent alors, en tenant compte des relations (10),

$$(11)\quad \frac{\partial h}{\partial z} = \mu \frac{\partial H}{\partial t} \quad \text{ou} \quad h_0 = \mu V H_0,$$

$$(12)\quad \frac{\partial H}{\partial z} = \frac{\partial h}{\partial t} + 4\pi \frac{\partial P}{\partial t} \quad \text{ou} \quad H_0 = V(h_0 + 4\pi P_0).$$

De (11) et (12) on tire

$$(13)\quad \begin{aligned} h_0 &= \mu V^2 (h_0 + 4\pi P_0), \\ \mu V^2 &\left(1 + 4\pi \frac{P_0}{h_0}\right) = 1. \end{aligned}$$

Posons

$$(14)\quad \frac{P_0}{h_0} = k,$$

k est la susceptibilité diélectrique du milieu, quantité constante pour une même radiation, mais variable avec la longueur d'onde.

Rappelons-nous maintenant que la perméabilité magnétique

$$(15)\quad \mu = \frac{1}{V_0^2},$$

dans le système d'unités électrostatiques, V_0 étant la vitesse de la

---

a les composantes h_z, $h_y = 0$. D'autre part la seule composante $h_x = h$ ne dépend que de z et $\frac{\partial h_x}{\partial y} = 0$. On a donc

$$\text{rot}.\, h = \frac{\partial h}{\partial z};$$

on verrait de même que rot. H $= -\frac{\partial H}{\partial z}$.

lumière dans le vide. Comme les corps envisagés n'ont pas de propriétés magnétiques sensibles, le milieu optique peut être assimilé *au vide*, au point de vue magnétique. D'après (13), (14), (15), on aura alors

(16) $$\frac{V_0^2}{V^2} = n^2 = 1 + 4\pi k;$$

d'où

(17) $$\frac{n^2 - 1}{4\pi} = \frac{P_0}{h_0} = \frac{Ne^2}{m(\omega_0^2 - \omega^2)} : 1 - \frac{\alpha N e^2}{m(\omega_0^2 - \omega^2)}.$$

Si l'on pose

(18) $$\alpha = 4\pi\beta,$$

on a

(19) $$n^2 - 1 = \frac{4\pi N e^2}{m(\omega_0^2 - \omega^2)}[1 + \beta(n^2 - 1)].$$

Dans le cas de *cavités sphériques*, $\beta = \frac{1}{3}$ [1], la formule précédente devient (pour l'unité de volume)

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = \frac{4}{3} \frac{\pi N e^2}{m(\omega_0^2 - \omega^2)}.$$

Pour l'unité de masse, d étant la densité, le volume est $\frac{1}{d}$ (on peut d'ailleurs admettre que le second terme est proportionnel à la densité) et pour une lumière de fréquence définie

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \frac{1}{d} = \text{const.}$$

C'est-à-dire qu'on a *la loi de Lorentz*.

Remarques. — 1° Si l'on suppose que l'effet des molécules environnantes est nul, $\beta = 0$ et l'on en déduit la *loi de Newton*

$$\frac{n^2 - 1}{d} = \text{const.}$$

---

[1] Pour une sphère de rayon ε, la force est $P : \varepsilon^3$. Le volume V de la sphère est $\frac{4}{3}\pi\varepsilon^3$: si ce volume est égal à 1, $\varepsilon^3 = \frac{3}{4\pi}$. Donc la force est $\alpha P = \frac{4}{3}\pi P$, c'est-à-dire que $\alpha = \frac{4}{3}\pi$. Comme $\alpha = 4\pi\beta$, $\beta = \frac{1}{3}$.

2° On peut écrire l'équation (19)

$$\frac{n^2-1}{1+\beta(n^2-1)}\frac{1}{d}=\sum\frac{C_0}{\lambda-\lambda_0^2}, \tag{19 bis}$$

en considérant que C_0 est une constante, reliée aux électrons vibrants du type désigné par l'indice zéro, et est proportionnel à leur nombre par unité de volume, et, en faisant la supposition habituelle que les coefficients C_0 sont proportionnels à la densité, ce qui permet de diviser membre à membre par d les deux termes de l'équation d'abord écrite et d'en déduire l'équation (19 *bis*). Du côté droit de cette relation on a, par hypothèse, une fonction de la longueur d'onde λ et de la constitution de la particule individuelle; d'où, pour une longueur d'onde donnée et pour toutes les conditions physiques de l'agrégation des particules, on pourra écrire

$$\frac{n^2-1}{1+\beta(n^2-1)}\frac{1}{d}=\text{const.} \tag{19 ter}$$

ou en divisant par β

$$\frac{n^2-1}{n^2+a}\frac{1}{d}=\text{const.},$$

c'est la *formule de Mac Laurin* déduite des travaux de Larmor, démontrée, comme je l'ai fait ci-dessus, par Havelock, et vérifiée sur les liquides par Falk, en ce qui concerne principalement les variations de température.

3° Il y a lieu de bien faire attention que dans ces formules générales n représente l'*indice absolu* à t degrés (c'est-à-dire l'indice par rapport à l'air multiplié par l'indice absolu de l'air) et d est la *densité absolue* (c'est-à-dire la masse volumique, en grammes par centimètre cube) déterminée à $t°$. Pour mieux faire comprendre l'application de ces lois nous donnerons quelques exemples :

Formule de Gladstone. — D'après les expériences de Dewar, l'*hydrogène liquide* a les valeurs suivantes : pour n, 1,12; pour d, 0,07; donc $\frac{n-1}{d}$ (liq.) $=\frac{0,12}{0,07}=1,71$.

D'après les expériences de Cuthberson, l'*hydrogène gazeux* donne : $n=1,000140$; densité par rapport à l'air 0,06926, donc $d=\frac{0,06926\times1,293}{1000}=0,000089$ et $\frac{n-1}{d}$ (gaz) $=\frac{0,000140}{0,000089}=1,63$;

Formule de Lorentz. — *Acide carbonique liquide* (Bleekrode): $n = 1,196$; $d = 0,863$; $\frac{n^2-1}{(n^2+2)d} = 0,145$.

Acide carbonique gazeux (Bleekrode): $n = 1,000440$; densité par rapport à l'air $1,529$ et $d = \frac{1.529 \times 1,293}{1000} = 0,001977$; $\frac{n^2-1}{(n^2+2)d} = 0,147$.

5. *Loi d'Havelock.* — On peut reprocher à la loi de Newton de donner des résultats différents, suivant que la substance est à l'état liquide ou à l'état gazeux. Le même reproche peut être fait à la loi de Gladstone, qui a un caractère plus empirique que les autres lois (Tableaux I et II).

I. — *Tableau montrant la comparaison des lois de Newton et de Gladstone pour l'influence de la température.*

Corps.	t.	$\frac{n^2-1}{d}$.	$\frac{n-1}{d}$.
Eau	1°	0,7495	0,3227
	48°	0,7486	0,3227
Alcool éthylique	12°	1,0472	0,4426
	28°	1,0396	0,4423

II. — *Tableau montrant la comparaison des lois de Gladstone et de Lorentz pour l'influence de l'état d'agrégation.*

Corps.	$\frac{n-1}{d}$		$\frac{n^2-1}{(n^2+2)d}$	
	Liquide.	Vapeur ou gaz.	Liquide.	Vapeur ou gaz.
Eau	0,3246	0,3102	0,2061	0,2068
Alcool éthylique	0,4438	0,4238	0,2804	0,2825
Éther éthylique	0,4800	0,4602	0,3026	0,3068
Acide sulfureux	0,252	0,236	0,153	0,157
Acide carbonique	0,227	0,221	0,145	0,147
Ammoniaque	0,528	0,490	0,327	0,327
Éthylène	0,498	0,526	0,321	0,350

La loi de Lorentz paraît beaucoup plus indépendante de l'état d'agrégation de la matière; cependant le fait qu'elle ne s'applique pas toujours à diverses températures et sous différentes pressions,

ne peut être attribué uniquement au changement de densité (Tableau III).

III. — *Tableau montrant pour la loi de Lorentz l'influence de la température.*

Corps.	Liquide 10°.	Liquide 20°.	Vapeur 100°.
Eau	0,2061	0,2060	0,2068
Alcool éthylique	0,2804	0,2806	0,2825
Éther éthylique	0,3026	0,3028	0,3068
Chloroforme	0,1790	0,1790	0,1796
Sulfure de carbone	0,2805	0,2808	0,2898

On a alors admis généralement dans les recherches antérieures, que les fréquences naturelles des molécules individuelles pouvaient être affectées par la pression, la température ou toute action externe sur le milieu; c'est-à-dire que dans l'équation (19 *bis*) précédente, les quantités C_0 et λ_0 pouvaient varier avec les conditions physiques.

On peut au contraire, sans introduire de changement dans les fréquences moléculaires, considérer que les variables sont la densité d et la quantité β, c'est-à-dire estimer que l'indice de réfraction dépend à la fois de la structure moléculaire et des conditions physiques (température et pression), et qu'on doit tenir compte, comme nous l'avons fait précédemment, non seulement de la force dans la molécule vibrante mais de la force qui exprime l'effet des molécules voisines de celle-ci.

D'ailleurs la loi de Lorentz suppose la forme sphérique pour la molécule, ce qui n'est qu'une hypothèse et non une réalité; elle admet par conséquent $\beta = \frac{1}{3}$.

La supposition de variation dans les fréquences moléculaires n'est pas toujours en accord avec l'expérience, sans doute parce que β n'est pas exactement égal à $\frac{1}{3}$, et à cause des variations qui se produisent à l'intérieur des particules quand un corps est chauffé ou comprimé. Il est donc intéressant d'examiner l'hypothèse d'après laquelle l'indice serait fonction des deux variables d et β. On peut alors remarquer que l'équation (19 *ter*) peut s'écrire

$$d\left(\beta + \frac{1}{n^2 - 1}\right) = \text{const.}$$

Cependant on n'a aucun moyen de calculer β de façon indépendante, de sorte que cette relation ne peut être vérifiée directement. Pour obtenir des valeurs numériques de β, on devra fixer sa valeur dans une condition bien déterminée. Mais on peut aussi avoir une équation par différence qui soit susceptible d'être soumise au contrôle de l'expérience. Si nous désignons par les nombres 1 et 2, placés en indices à côté des grandeurs considérées, les valeurs de d et de β dans deux états différents d'un milieu composé de particules individuelles semblables, on a

$$d_1\left(\beta_1 + \frac{1}{n_1^2 - 1}\right) = d_2\left(\beta_2 + \frac{1}{n_2^2 - 1}\right)$$

ou

$$\frac{d_2}{n_2^2 - 1} - \frac{d_1}{n_1^2 - 1} = d_1\beta_1 - d_2\beta_2 = \text{const.}$$

Ainsi, *pour deux états physiques différents (gazeux et liquide par exemple) la différence des quantités* $\frac{d}{n^2 - 1}$ *est constante pour toutes les longueurs d'onde et, en supposant que la quantité* β *est indépendante de la longueur d'onde, cette différence ne dépend seulement que des conditions physiques telles que température, pression, densité, etc.*

La loi précédente, due à Havelock ([1]) peut encore s'écrire

$$\partial\left(\frac{d}{n^2 - 1}\right) = \text{const.}$$

de sorte que si la pression p est constante et si la température t est la variable indépendante, on a

$$\frac{k}{n^2 - 1} + \frac{2n}{(n^2 - 1)^2}\frac{dn}{dt} = \text{const.},$$

et, si la température t est constante et que la pression p varie

$$\frac{k'}{n^2 - 1} - \frac{2n}{(n^2 - 1)^2}\frac{dn}{dp} = \text{const.},$$

équations dans lesquelles k et k' sont les coefficients de dilatation cubique et de compressibilité.

([1]) Nous devons signaler que, dans son Mémoire, M. Havelock appelle σ la quantité que nous avons désignée par β.

Les principaux résultats obtenus à l'aide de cette nouvelle formule sont les suivants :

1° La formule s'applique suffisamment bien aux gaz, aux liquides et aux changements de l'état gazeux à l'état liquide;

2° Pour les solides, les deux variables d et β ne sont pas suffisantes pour exprimer tous les faits, mais il semble que le terme contenant β doit au moins être pris en considération dans une théorie complète;

3° En définissant un état type de milieu, qui sera un gaz à 0° et 760^{mm}, pour lequel $\beta = 0$, on peut obtenir des valeurs numériques de β pour diverses substances considérées à différents états; ces valeurs diffèrent en général peu de $\frac{1}{3}$ pour les liquides. L'auteur attribue partiellement à la variation de β les anomalies de la réfraction moléculaire;

4° Si l'on introduit les quantités d et β dans une formule de dispersion, on en déduit que les positions des maxima d'absorption dépendent de ces quantités, aussi bien que des fréquences des vibrations naturelles de la molécule;

5° Enfin on peut montrer qu'il est possible de comprendre dans cette formule, soit totalement, soit partiellement la dispersion de la double réfraction, soit naturelle, soit artificielle dans des cas simples. C'est ce que nous verrons à la fin du Chapitre de la dispersion.

§ II. — Calcul de l'influence optique ou de l'indice d'un corps dissous.

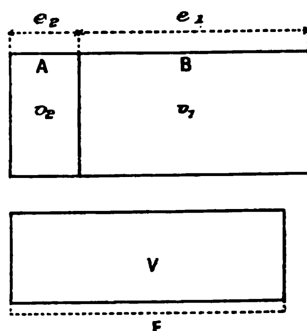
6. *Cas de la dissolution d'un seul corps dans un seul solvant. Application de l'hypothèse de Gladstone.* — Je me suis presque uniquement appliqué à étudier les dissolutions de corps minéraux (acides, bases, sels), parce que cela m'a d'abord paru la façon la plus simple d'aborder le problème que je m'étais posé : quelle est l'influence de la concentration sur l'indice de la solution ou celui du corps dissous? Il faut se méfier, en effet, avec les corps organiques, de l'action possible de la fonction chimique.

Pour les dissolutions salines, j'ai cherché à séparer l'action du sel sur l'indice n de la solution en admettant que $n - 1$ est la somme de deux termes, l'un $(n_s - 1)$ provenant du sel dissous,

l'autre $(n_e - 1)$ provenant du solvant, c'est-à-dire que l'action de la dissolution sur la propagation de la lumière est la somme des actions qu'ont chacun des deux corps qui la constituent lorsqu'ils occupent le même volume. Je suppose, en somme, que le sel dans la dissolution se comporte comme un gaz.

Soit n_2 l'indice d'un corps A. Ce corps occupe (*fig.* 3) le

Fig. 3.



volume v_2 d'un cylindre de longueur e_2 [1]. Le retard apporté à la marche d'un rayon lumineux par le corps sera $(n_2 - 1)e_2$. Il en sera de même du retard apporté par un corps B d'indice n_1 occupant le volume v_1 d'un cylindre de même base et de longueur e_1. Le retard apporté par l'ensemble des deux corps, indépendant du sens dans lequel se propage la lumière où se succèdent les corps, sera la somme des actions de chacun d'eux.

Supposons que le corps A soit un sel, le corps B un solvant. Produisons la dissolution de A dans B, en admettant que A et B ne peuvent réagir chimiquement l'un sur l'autre. Les deux corps occupent alors un volume

$$V < v_2 + v_1,$$

(1) On admet ainsi que le volume v_2 est le volume des molécules intervenant réellement. On pourrait aussi admettre que les molécules sphériques du corps sont placées côte à côte en files et disposées symétriquement en rangées parallèles de files de façon que l'épaisseur maximum de matière traversée soit e_2; dans ce cas le volume v_2, et d'une façon générale le volume réellement occupé par les molécules, serait proportionnel au volume du cylindre, la constante de proportionnalité étant la fraction de l'unité de volume réellement occupé par les molécules.

car une dissolution saline se produit toujours avec contraction (Charpy).

La dissolution aura alors un indice n et n'occupera plus, dans un cylindre de même base que le précédent, qu'une longueur $E < e_2 + e_1$. Le retard optique apporté par la dissolution est alors $(n-1)E$. Mais les molécules des corps A et B n'ont changé ni de nombre ni de propriétés; elles sont simplement disposées d'autre façon et il n'y a aucune raison de penser que leur action spécifique sur la lumière ait changé, qu'elles soient considérées isolément ou dans l'ensemble que forme la dissolution.

On a ici un cas analogue à celui d'un corps comprimé. On sait, par exemple, d'après les expériences de Jamin sur l'eau ou de Mascart sur les gaz que, le volume diminuant, l'indice augmente; pour que $(n-1)e$ soit constant, il faut que $n-1$ varie en raison inverse de e, c'est-à-dire en raison inverse du volume.

Si l'on admet donc, d'après la loi de Gladstone, que la variation d'indice est la conséquence de la variation de volume, la différence de marche $(n_2-1)e_2$ du corps solide ou liquide A pourra être considérée comme équivalente à celle du même corps dissous, dont l'indice dans la dissolution est n_s; de même pour le corps B, dont l'indice dans la dissolution est n_e :

$$(n_2-1)e_2 = (n_s-1)E, \qquad (n_1-1)e_1 = (n_e-1)E.$$

Alors

$$(n-1)E = (n_2-1)e_2 + (n_1-1)e_1 = (n_s+1)E + (n_e-1)E,$$

c'est-à-dire que

$$(n-1) = n_s - 1 + n_e - 1 \quad ([1]).$$

On peut donc calculer l'indice actuel du solvant dans la dissolution d'après le volume v_1 qu'il y occupe. En effet, la loi de Gladstone, que nous avons déjà appliquée sous la forme

$$(n_1-1)e_1 = (n_e-1)E,$$

([1]) $n-1$ représente bien pour l'épaisseur unité l'excès de l'indice du corps sur celui du vide; l'éther dans lequel les molécules sont plongées ayant les propriétés optiques du vide, n est en réalité l'indice absolu. Il est indifférent, comme on peut le vérifier, de prendre l'indice relatif dans les calculs qui suivront.

donnera, puisque $\frac{e_1}{v_1} = \frac{E}{V} = \frac{1}{\text{section de base}}$,

$$(n_1 - 1)v_1 = (n_e - 1)V,$$

$$(n_1 - 1)\frac{100 - p}{d_1} = (n_e - 1)\frac{100}{D},$$

c'est-à-dire qu'on trouve, pour l'indice du solvant dans la dissolution,

$$n_e = 1 + \frac{(n_1 - 1)(100 - p)}{100}\frac{D}{d_1},$$

D étant la densité réelle de la dissolution, p le poids de sel dissous dans 100^g de la dissolution; n_1 et d_1 étant l'indice et la densité ordinaires du solvant.

On peut d'ailleurs remplacer $\frac{D}{d_1}$ par D_1; cette grandeur D_1 représente, avec une précision souvent suffisante, la densité approchée de la solution, c'est-à-dire la densité de la solution lorsqu'on admet qu'à la même température la densité de l'eau égale l'unité.

D'après l'hypothèse que j'ai faite précédemment, la quantité $\Delta = n - n_e = n_s - 1$ représente l'influence optique du corps dissous, et l'indice du corps dissous, dans la dissolution, sera $1 + \Delta$.

7. *Cas de la dissolution d'un ou plusieurs corps dans plusieurs solvants.* — Quand, dans une dissolution, on aura plusieurs corps en présence, l'influence de la solution sur la propagation de la lumière sera sensiblement égale à la somme des actions optiques exercées par chacun des corps qui la constituent. Le raisonnement et l'hypothèse précédents sont en effet valables pour des corps dont l'indice dans la dissolution est $n_1, n_2, \ldots$ (corps dissous), $n_3, n_4, \ldots$ (solvants) et mènent donc en généralisant à la relation

$$n - 1 = (n_1 - 1) + (n_2 - 1) + \ldots + (n_3 - 1) + (n_4 - 1) + \ldots,$$

n étant l'indice de la dissolution. La seule restriction est que les corps doivent être incapables de réagir chimiquement les uns sur les autres.

L'indice d'un corps dissous quelconque, obtenu en éliminant l'influence optique des autres, sera donné par la formule générale

suivante, pour m corps dissous

$$n_m = n - (n_1 + n_2 + \ldots + n_3 + n_4 + \ldots + n_{m-1}) + m - 1.$$

8. *Application de la loi de Lorentz.* — La part due au corps dissous dans le phénomène de la réfraction de la lumière par la solution peut aussi se calculer en appliquant la loi de Lorentz.

On peut alors établir, dans la théorie des électrons, la *formule des mélanges*, qu'on peut appeler *formule de Biot et Arago* et qu'il serait préférable de désigner, comme nous le verrons plus loin, sous le nom de *formule des solutions*, s'il ne s'agit pas de gaz.

Je vais d'abord donner une démonstration plus simple de cette formule d'après la théorie des diélectriques due à Clausius.

Nous avons vu que la constante u de Clausius représente, pour l'unité de masse d'un diélectrique, le volume total des sphères élémentaires de Clausius. Si 100^g d'une dissolution de constante u renferment $(100 - p)^g$ d'un solvant B de constante u_1 et p^g d'un corps A de constante u_2, la somme des volumes des sphères élémentaires de la dissolution est $100u$, et c'est aussi la somme des volumes pu_2 et $(100 - p)u_1$ des sphères élémentaires du corps A et du solvant B contenus dans la dissolution; on a donc

$$100u = pu_2 + (100 - p)u_1,$$

quelle que soit d'ailleurs la variation possible du volume pendant la dissolution. Or nous avons vu qu'on a

$$u = \frac{g}{D}, \qquad u_1 = \frac{g_1}{d_1}, \qquad u_2 = \frac{g_2}{d_2},$$

$$g = \frac{K - 1}{K + 2}, \qquad g_1 = \frac{K_1 - 1}{K_1 + 2}, \qquad g_2 = \frac{K_2 - 1}{K_2 + 2},$$

$$K = n^2, \qquad K_1 = n_1^2, \qquad K_2 = n_2^2.$$

En remplaçant les grandeurs u, u_1, u_2 dans l'équation précédente, on a

$$\frac{100}{D}\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = \frac{p}{d_2}\frac{n_2^2 - 1}{n_2^2 + 2} + \frac{100 - p}{d_1}\frac{n_1^2 - 1}{n_1^2 + 2}.$$

On démontre de même que, si le poids P d'un diélectrique ren-

ferme des poids p_i de divers diélectriques de densités d_i, on a

$$\frac{n^2-1}{n^2+2}\frac{P}{D}=\sum\frac{n_i^2-1}{n_i^2+2}\frac{p_i}{d_i},$$

$$(P=\Sigma p_i).$$

La formule précédente peut être transformée en introduisant les volumes V, v_1, v_2 de la solution, du solvant et du corps non dissous

$$100\,u=\frac{100\,g}{D}=Vg,$$

$$(100-p)u_1=\frac{100-p}{d_1}g_1=v_1g_1, \qquad pu_2=\frac{pg_2}{d_2}=v_2g_2.$$

On a donc

$$Vg=v_1g_1+v_2g_2.$$

Mais, si l'on appelle g_s la fraction de l'unité de volume occupée par l'ensemble des sphères élémentaires du corps A à *l'état dissous* et g_e le terme correspondant pour le solvant B, on a

$$v_1g_1=Vg_e, \qquad v_2g_2=Vg_s.$$

Donc

$$g=g_e+g_s,$$

c'est-à-dire que l'action de la dissolution sur la propagation de la lumière est encore équivalente à la somme des actions du solvant et du corps dissous.

La part due au dissolvant sera donc, d'après les formules précédentes, dans le cas de deux corps,

$$g_e=\frac{n_1^2-1}{n_1^2+2}\,\frac{100-p}{100}\,\frac{D}{d_1},$$

et la part due au corps dissous sera

$$g_s=g-g_e=\frac{n^2-1}{n^2+2}-\frac{n_1^2-1}{n_1^2+2}\,\frac{100-p}{100}\,\frac{D}{d_1}.$$

9. *Démonstration de la loi des mélanges, ou plus exactement des solutions, dans la théorie des électrons. — S'il y a plusieurs espèces de particules ou d'électrons,* nous aurons, d'après les équations précédentes (3) et (18),

(20) $$X_1=h+4\pi(\beta_{11}P_1+\beta_{12}P_2+\ldots),$$

(21) $$X_2=h+4\pi(\beta_{21}P_1+\beta_{22}P_2+\ldots);$$

β_{11}, β_{22}, ..., représentant les coefficients correspondant aux actions des particules d'espèce 1, d'espèce 2 sur elle-mêmes; β_{12}, β_{21} représentant les coefficients correspondant aux actions des particules d'espèce 1 sur celles d'espèce 2 et réciproquement. Or, d'après (2),

$$P_1 = N e x_1 = \frac{N e^2}{m(\omega_0^2 - \omega^2)} X_1 = \frac{\gamma_1 X_1}{4\pi},$$

en posant d'une manière générale,

$$\gamma = \frac{4\pi N e^2}{m(\omega_0^2 - \omega^2)} = \frac{N e^2}{\pi m \left(\frac{1}{\lambda_0^2} - \frac{1}{\lambda^2}\right)}, \tag{22}$$

remplaçant ω par $\frac{2\pi V}{\lambda}$ et évaluant e en unités électromagnétiques, ce qui enlève le facteur V.

Les équations (20) et (21) deviennent alors

$$X_1 = h + (\beta_{11}\gamma_1 X_1 + \beta_{12}\gamma_2 X_2 + \ldots),$$
$$X_2 = h + (\beta_{21}\gamma_1 X_1 + \beta_{22}\gamma_2 X_2 + \ldots);$$

ou encore

$$X_1(1 - \beta_{11}\gamma_1) - \gamma_2 \beta_{12} X_2 \quad + \ldots = h,$$
$$- X_1 \beta_{21}\gamma_1 + (1 - \beta_{22}\gamma_2) X_2 + \ldots = h,$$

ou enfin, divisant par h et multipliant et divisant par les γ correspondants,

$$\left(\frac{1}{\gamma_1} - \beta_{11}\right)\frac{\gamma_1 X_1}{h} - \beta_{12}\frac{\gamma_2 X_2}{h} = 1, \tag{23}$$

$$-\beta_{21}\frac{\gamma_1 X_1}{h} + \left(\frac{1}{\gamma_2} - \beta_{22}\right)\frac{\gamma_2 X_2}{h} = 1. \tag{24}$$

Or, pour plusieurs espèces de particules ou d'électrons, la formule (17) se généralise et l'on a

$$n^2 - 1 = 4\pi \sum \frac{P}{h} = \sum \frac{\gamma X}{h},$$

ou, en posant $z = \frac{\gamma X}{h}$,

$$n^2 - 1 = \sum z; \tag{25}$$

(23) et (24) deviennent alors

$$\left(\frac{1}{\gamma_1} - \beta_{11}\right) z_1 - \beta_{12} z_2 + \ldots = 1, \tag{26}$$

$$- \beta_{21} z_1 + \left(\frac{1}{\gamma_2} - \beta_{22}\right) z_2 + \ldots = 1. \tag{27}$$

Supposons qu'il n'y ait que deux espèces de particules ou d'électrons en présence,

$$(28)\quad \begin{cases} \left(\frac{1}{\gamma_1} - \beta_{11}\right) z_1 - \beta_{12} z_2 = 1, \\ -\beta_{21} z_1 + \left(\frac{1}{\gamma_2} - \beta_{22}\right) z_2 = 1. \end{cases}$$

La résolution de ce système d'équations donne

$$(29)\quad \begin{cases} z_1 = \frac{1}{\Delta}\left(\frac{1}{\gamma_2} - \beta_{22} + \beta_{12}\right), \\ z_2 = \frac{1}{\Delta}\left(\frac{1}{\gamma_1} - \beta_{11} + \beta_{21}\right), \\ \Delta = \left(\frac{1}{\gamma_1} - \beta_{11}\right)\left(\frac{1}{\gamma_2} - \beta_{22}\right) - \beta_{12}\beta_{21}. \end{cases}$$

D'après (25),

$$n^2 - 1 = z_1 + z_2 = \frac{1}{\Delta}\left(\frac{1}{\gamma_1} + \frac{1}{\gamma_2} + \beta_{11} - \beta_{22} + \beta_{12} + \beta_{21}\right).$$

Supposons alors que *les coefficients* β_{12}, β_{21} *soient égaux, c'est-à-dire que les actions réciproques des électrons d'une espèce sur les électrons d'une autre espèce soient égales.* Dans le cas de *cavités sphériques*, on aura alors

$$\sum \gamma = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = \sum \frac{n_i^2 - 1}{n_i^2 + 2};$$

n est, par exemple, l'indice d'une dissolution ou d'un mélange de densité D; n_i et d_i sont, d'une manière générale, l'indice et la densité d'un corps dissous constituant. Si la masse totale de la dissolution est $P = \Sigma p_i$, comme $D = \Sigma d_i$, on a

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2}\frac{P}{D} = \sum \frac{n_i^2 - 1}{n_i^2 + 2}\frac{p_i}{d_i}.$$

C'est l'expression de *la loi des mélanges* ou plus exactement *des solutions.*

CHAPITRE II.

LES LOIS THÉORIQUES DE LA DISPERSION DES DISSOLUTIONS ET DES CORPS DISSOUS.

---

§ I. — Relations entre l'indice d'un corps et la longueur d'onde. Formules de dispersion.

10. *Formules d'Helmholtz et de Ketteler établies dans la théorie des électrons.* — On sait qu'on peut considérer la dispersion comme fonction de l'absorption. Parmi toutes les formules de dispersion qui ont été proposées pour représenter la relation entre l'indice n d'un corps et la longueur d'onde λ, les physiciens considèrent aujourd'hui comme s'accordant le mieux avec les expériences faites sur une échelle très étendue de longueurs d'onde, de l'infra-rouge à l'ultraviolet, la formule d'Helmholtz ou celle de Ketteler qui en dérive d'une manière assez simple [1].

---

[1] Parmi les diverses formules proposées pour représenter la dispersion normale d'un corps transparent, nous pouvons citer les suivantes :

Formule de Cauchy :

$$\frac{1}{n^2} = c\lambda^2 + a - b\lambda^{-2} - b'\lambda^{-4}.$$

Formule de Briot :

$$\frac{1}{n^2} = c'\lambda^4 + c\lambda^2 + a - b\lambda^{-2} - b'\lambda^{-4}.$$

Formule de Boussinesq :

$$\frac{1}{n^2} = a + b\lambda^{-2} + b'n^2\lambda^{-4} + b''n^4\lambda^{-6}.$$

Formule de Sellmeïer et de Ketteler :

$$n^2 = a + \frac{b_1}{\lambda^2 - \lambda_1^2} + \frac{b_2}{\lambda^2 - \lambda_2^2}.$$

Formule de O. E. Meyer :

$$n^2 = \frac{F}{2} + \frac{1}{2}\sqrt{F^2 + G^2\lambda^2};$$

La formule d'Helmholtz est pour la dispersion optique

$$n^2 = b^2 + \frac{M_r}{\lambda^2 - \lambda_r^2} + \frac{M_v}{\lambda^2 - \lambda_v^2}.$$

dans laquelle b est une constante, n l'indice pour une longueur d'onde λ; λ_r et λ_v les longueurs d'onde de bandes d'absorption dans l'infra-rouge et l'ultraviolet; les quantités M_r et M_v ont une signification physique moins bien définie.

Supposons que dans la théorie précédente les *coefficients* β_{12}, β_{21} *soient nuls, c'est-à-dire que nous ne considérions que l'action des électrons de même espèce l'un sur l'autre*,

$$z_1 = \frac{\gamma_1}{1 - \beta_{11}\gamma_1}, \qquad z_2 = \frac{\gamma_2}{1 - \beta_{22}\gamma_2},$$

(30) $$n^2 - 1 = \sum z = \sum \frac{\gamma}{1 - \beta\gamma}.$$

Or, en remplaçant γ par sa valeur tirée de la formule (22) et en posant

(31) $$\lambda_0^2 = \lambda_1^2 : \left(1 + \frac{\beta N e^2 \lambda_1^2}{\pi m}\right),$$

on arrive à

(32) $$n^2 - 1 = \sum \frac{N e^2 \lambda^2 \lambda_1^2}{\pi m (\lambda^2 - \lambda_1^2)}.$$

Cette formule (32) est analogue à celle de Drude,

(33) $$n^2 = 1 + \sum \frac{N e^2 \lambda^2 \lambda_0^2}{\pi m (\lambda^2 - \lambda_0^2)},$$

la différence venant de la relation (31).

Nous pourrons donc raisonner sur l'une ou l'autre pour ce qui suit.

Formule d'Helmholtz :

$$n^2 = a + \frac{b_1}{\lambda^2 - \lambda_1^2}.$$

Formule d'Helmholtz modifiée par Ketteler :

$$n^2 = -c\lambda^2 + a + \frac{b_1}{\lambda^2 - \lambda_1^2}.$$

Pour tout ce qui a trait à ces formules on consultera avec fruit le mémoire de M. Carvallo.

On peut écrire, par exemple, la formule (33)

$$n^2 = 1 + \sum \frac{Ne^2\lambda_0^2}{\pi m} : 1 - \frac{\lambda_0^2}{\lambda^2}. \tag{34}$$

Et en posant

$$\frac{e^2\lambda_0^2}{\pi m} = \theta,$$

$$n^2 = 1 + \sum \frac{N\theta}{1 - \frac{\lambda_0^2}{\lambda^2}}. \tag{35}$$

D'où, en remarquant que

$$\frac{1}{1 - \frac{\lambda_0^2}{\lambda^2}} = 1 + \frac{\lambda_0^2}{\lambda^2 - \lambda_0^2},$$

on peut remplacer respectivement (34) et (35) par

$$n^2 = 1 + \sum \frac{Ne^2\lambda_0^2}{\pi m} + \sum \frac{Ne^2\lambda_0^4}{\pi m(\lambda^2 - \lambda_0^2)}, \tag{36}$$

$$n^2 = 1 + \sum N\theta + \sum \frac{N\theta\lambda_0^2}{\lambda^2 - \lambda_0^2}. \tag{37}$$

On peut mettre ce résultat sous une autre forme si l'on pose

$$\begin{aligned} b^2 &= 1 + \sum N\theta = 1 + \sum \frac{Ne^2\lambda_0^2}{\pi m}, \\ M &= N\theta\lambda_0^2 = \frac{Ne^2}{\pi m}\lambda_0^4, \\ \sum \frac{N\theta\lambda_0^2}{\lambda^2 - \lambda_0^2} &= \sum \frac{Ne^2\lambda_0^4}{\pi m(\lambda^2 - \lambda_0^2)} = \sum \frac{M}{\lambda^2 - \lambda_0^2}; \end{aligned} \tag{38}$$

on a alors

$$n^2 = b^2 + \sum \frac{M}{\lambda^2 - \lambda_0^2}. \tag{39}$$

Il y aura autant de termes dans la somme qu'il y aura d'espèces de particules mises en jeu. Sous cette forme, on reconnaît la formule d'Helmholtz.

Lorsqu'il n'y a qu'une seule bande d'absorption dans l'infrarouge, de longueur d'onde λ_r, et une dans l'ultraviolet, de longueur d'onde λ_v, la formule prend la forme

$$n^2 = b^2 + \frac{M_r}{\lambda^2 - \lambda_r^2} + \frac{M_v}{\lambda^2 - \lambda_v^2}. \tag{40}$$

Ketteler a mis la relation (40) sous une autre forme en remplaçant le deuxième terme par son développement en série et en l'arrêtant au terme en λ^4; on a, en effet, en supposant $\lambda < \lambda_r$,

$$\frac{M_r}{\lambda^2-\lambda_r^2} = -\frac{M_r}{\lambda_r^2}\left(1+\frac{\lambda^2}{\lambda_r^2}+\frac{\lambda^4}{\lambda_r^4}+\ldots\right)$$

$$n^2 = b^2 + \frac{M_\nu}{\lambda^2-\lambda_\nu^2} - \frac{M_r}{\lambda_r^2} - \frac{M_r}{\lambda_r^4}\lambda^2.$$

Si

$$a^2 = b^2 - \frac{M_r}{\lambda_r^2} = 1 + N_0\theta_0 + N_\nu\theta_\nu \quad (^1),$$

(41) $$k = \frac{M_r}{\lambda_r^4} = \frac{N_r\theta_r}{\lambda_r^2};$$

on a

(42) $$n^2 = -k\lambda^2 + a^2 + \frac{M_\nu}{\lambda^2-\lambda_\nu^2}.$$

11. *Calcul du coefficient k de la formule de Ketteler.* — On voit que l'influence des vibrations propres dans l'infra-rouge sur l'indice de réfraction est égale à $-k\lambda^2$; on peut calculer approximativement la valeur du coefficient k par la méthode de Drude.

D'après les relations (38) et (41), on a

$$M_r = \frac{N_r e_r^2 \lambda_r^4}{\pi m},$$

(43) $$k = \frac{M_r}{\lambda_r^4} = \frac{1}{\pi}\frac{e_r^2 N_r}{m}.$$

Drude suppose que chaque molécule, de poids moléculaire P, présente dans la substance, contient un nombre entier p_r de particules chargées positivement d'une quantité d'électricité e. Le nombre total de particules

$N_r = p_r \times$ nombre de molécules par unité de volume.

Si d est la densité de la substance et H la masse de l'atome d'hydrogène,

(44) $$N_r = p_r \frac{d}{PH}.$$

(1) On pose

$$b^2 - 1 - \frac{M_r}{\lambda_r^2} - \frac{M_\nu}{\lambda_\nu^2} = N_0\theta_0 \quad \text{et} \quad N_\nu\theta_\nu = \frac{M_\nu}{\lambda_\nu^2}.$$

La masse de la particule, quand on suppose que $p_r = 1$, c'est-à-dire quand on suppose que c'est toute la molécule qui agit comme particule, est

$$m = \mathrm{HP} \tag{45}$$

et

$$N_r = \frac{d}{\mathrm{PH}}. \tag{46}$$

D'autre part, si la molécule contient ν particules (qui ne sont autres ici que les atomes de la molécule) agissant chacune pour son compte,

$$e_r = \nu e. \tag{47}$$

De (43), (45), (46) et (47) on tire

$$k = \frac{\frac{1}{\pi}\left(\frac{e}{\mathrm{H}}\right)^2 d}{\left(\frac{\mathrm{P}}{\nu}\right)^2}.$$

Si e est la charge atomique, $\frac{\mathrm{H}}{e}$ est le rapport de la masse d'hydrogène dégagée à la quantité d'électricité débitée dans l'électrolyse

$$\frac{\mathrm{H}}{e} = \frac{1}{9654} \quad \text{en unités électromagnétiques.}$$

Donc

$$k = \frac{0{,}296 . 10^8 d}{\left(\frac{\mathrm{P}}{\nu}\right)^2}. \tag{48}$$

Ainsi, pour expliquer les vibrations propres dans l'infra-rouge, on peut admettre que c'est la molécule chargée positivement qui intervient; son influence sur la réfraction est $-k\lambda^2$.

12. *Calcul du rapport $\frac{e}{m}$ de la charge électrique e de l'électron à sa masse mécanique m.* — Pour les vibrations propres ultraviolettes, nous avons, d'après (38),

$$\frac{\mathrm{M}_\nu}{\lambda_\nu^4} = \frac{\mathrm{N}_\nu \Theta_\nu}{\lambda_\nu^2} = \frac{\mathrm{N}_\nu e^2}{\pi m}.$$

Comme précédemment, si nous avons dans la molécule un nombre entier p_ν d'électrons chargés négativement,

$$N_\nu = p_\nu \frac{d}{PH}.$$

De sorte que

$$\frac{M_\nu}{\lambda_\nu^4} = \frac{1}{\pi} \frac{p_\nu d}{PH} \frac{e^2}{m}$$

et

$$\frac{e}{m} = \pi \left(\frac{H}{e}\right) \frac{P}{p_\nu d} \frac{M_\nu}{\lambda_\nu^4}.$$

Comme $\frac{H}{e} = \frac{1}{9654}$,

(49) $$\frac{e}{m} = \frac{3{,}26.10^{-4}}{p_\nu} \frac{P}{d} \frac{M_\nu}{\lambda_\nu^4}.$$

Connaissant la formule de dispersion de la substance qui n'a qu'une période propre dans l'ultraviolet et en admettant que p_ν est de l'ordre de grandeur de la valence, Drude a trouvé pour $\frac{e}{m}$, d'après les expériences de Ketteler, Rubens, Paschen, des nombres variant entre $1{,}5.10^7$ (nombre tiré de la dispersion de l'hydrogène) et $1{,}86.10^7$ (nombre trouvé par Kauffmann, Simon et Seitz à l'aide des rayons cathodiques; Siertsema par la dispersion rotatoire magnétique a trouvé $1{,}16.10^7$).

Il est donc logique d'admettre que les vibrations propres dans l'ultraviolet sont dues aux électrons. Si l'on adopte inversement pour $\frac{e}{m}$ la valeur $1{,}50.10^7$ ou $1{,}86.10^7$, on trouve une limite inférieure de p_ν.

M. Erfle a indiqué qu'on pouvait déduire de la loi de dispersion d'un gaz le nombre de Loschmidt, c'est-à-dire le nombre de molécules d'un gaz, par centimètre cube, à 0° et sous 760^{mm}. Ce nombre est en effet

$$N = \frac{N_\nu}{p_\nu}$$

et

$$p_\nu \frac{e}{m} = 3{,}26.10^{-4} \frac{M}{d} \frac{N_\nu \theta_\nu}{\lambda_\nu^2},$$

$$\theta_\nu = \lambda_\nu^2 \frac{1}{\pi} \frac{e^2}{m} = 5{,}395.10^{-2} \lambda_\nu^2 \text{ cm}^3.$$

Pour un corps liquide on aurait

$$N = \frac{0,00008985}{2H},$$

si $H = \frac{1}{N_\nu . M}$, M poids moléculaire.

Exemples :

1° *Hydrogène (gaz)*

$$n^2 = 1 + 2716,6.10^{-7} + \frac{1810.10^{-17}}{\lambda^2},$$

$$\lambda_\nu^2 = 0,6663.10^{-10}\ \text{cm}^2, \qquad N_\nu \theta_\nu = 2716,6.10^{-7},$$

$$\theta_\nu = 3,595.10^{-24}\ \text{cm}^3, \qquad N_\nu = 7,56.10^{19}, \qquad p_\nu = 2.$$

$$N = 3,78.10^{19}.$$

2° *Eau (liquide)*

$$\lambda_\nu^2 = 1,540.10^{-10}\ \text{cm}^2, \qquad N_\nu = 0,5.10^{23},$$

$$H = \frac{1}{0,5.10^{23}.18} = \frac{1}{9}\,10^{-23}\ \text{gr}.$$

$$N = 0,00008985\,\frac{9}{2}\,10^{23} = 4,04.10^{19}.$$

Ces nombres sont de l'ordre de grandeur de la constante universelle de Planck $2,76.10^{19}$ et s'accordent bien avec les résultats de la théorie cinétique des gaz qui fixe comme limites du nombre N : 2.10^{19} et 10.10^{19}.

§ II. — Relation entre l'indice du corps dissous ou sa constante optique et la longueur d'onde.

13. *Formules de dispersion pour un corps dissous.* — Comme on le verra plus loin, je n'ai pas eu de bons résultats en appliquant directement la formule d'Helmholtz ou celle de Ketteler au cas d'un corps dissous.

J'ai alors pensé, en opérant par analogie d'après les données expérimentales, qu'on pourrait remplacer avec avantage dans ces formules de dispersion la valeur de $(n^2 - 1)$ par le terme de Lorentz $\frac{n^2-1}{n^2+2}$.

La théorie a légitimé ce procédé empirique en montrant qu'on

peut établir une nouvelle formule où entre, en effet, la constante optique du corps dissous.

Dans le cas de corps où les molécules sont supposées disposées dans des cavités sphériques, l'équation (19) mène, en effet, à cette conclusion : comme $\beta = \frac{1}{3}$,

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = \frac{1}{3}\sum \frac{Ne^2\lambda_0^2}{\pi m\left(1 - \frac{\lambda_0^2}{\lambda^2}\right)} = \sum \frac{N\theta}{1 - \frac{\lambda_0^2}{\lambda^2}}.$$

Posant

(50)
$$\left\{ \begin{array}{l} b^2 = 3\sum \frac{Ne^2\lambda_0^2}{\pi m}, \qquad \theta = \frac{e^2\lambda_0^2}{3\pi m}, \\ M = 3N\theta\lambda^2 = \frac{3Ne^2\lambda_0^4}{\pi m}, \end{array} \right.$$

on a

(51)
$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = b^2 + \sum \frac{M}{\lambda^2 - \lambda_0^2}.$$

Je montrerai d'ailleurs, dans quelques cas, la validité de cette méthode, lorsqu'on s'adresse aux corps solides ou liquides.

D'une manière plus générale, nous pourrons considérer, avec Drude, qu'il peut y avoir plusieurs périodes propres dans l'ultraviolet [1].

Si l'on retranche, du terme qui caractérise l'influence d'un corps sur la lumière, le terme représentant l'action de l'infra-rouge qui est, comme nous l'avons vu, $-k\lambda^2$, il restera la part due aux vibrations propres ultraviolettes, on aura donc

(52)
$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} + k\lambda^2 = \sum \frac{N_\nu\theta_\nu}{1 - \frac{\lambda_\nu^2}{\lambda^2}},$$

formule dans laquelle k aura la valeur (48)

$$k = \frac{0,296.10^8 d}{\left(\frac{P}{\nu}\right)^2},$$

qu'on a déjà calculée.

Appelons n_s l'indice de réfraction du corps dissous à dispersion

---

[1] Pour le quartz, par exemple, Rubens a montré qu'il fallait considérer au moins deux bandes d'absorption.

normale. Les formules précédentes seront vraies en remplaçant la densité d par la densité d_s ($d_s = p\mathrm{D}$, p pour 100 en poids; D, densité de la solution) du corps dans la dissolution. On aura donc

$$(53) \qquad \frac{n_s^2 - 1}{n_s^2 + 2} + k\lambda^2 = \sum \frac{\mathrm{N}_\nu \Theta_\nu}{1 - \frac{\lambda_\nu^2}{\lambda^2}}, \qquad k = \frac{0{,}296 \,.\, 10^8 d_s}{\left(\frac{\mathrm{P}}{v}\right)^2}.$$

Donc, en général,

$$(54) \qquad \frac{n_s^2 - 1}{n_s^2 + 2} + \frac{0{,}296 \,.\, 10^8 d_s \lambda^2}{\left(\frac{\mathrm{P}}{v}\right)^2} = \sum \frac{\mathrm{N}_\nu \Theta_\nu}{1 - \frac{\lambda_\nu^2}{\lambda^2}}$$

ou, en divisant par d_s,

$$(55) \qquad \frac{n_s^2 - 1}{(n_s^2 + 2) d_s} + \frac{0{,}296 \,.\, 10^8 \lambda^2}{\left(\frac{\mathrm{P}}{v}\right)^2} = \frac{1}{d_s} \sum \frac{\mathrm{N}_\nu \Theta_\nu}{1 - \frac{\lambda_\nu^2}{\lambda^2}}.$$

Le premier terme représente, dans l'équation (55), ce que nous appellerons *la constante optique du corps dissous* K multipliée par 1000, ou *pouvoir réfringent spécifique* au sens même que lui donnent les chimistes.

On aura donc

$$(56) \qquad \mathrm{K} \,.\, 10^3 + \frac{0{,}296 \,.\, 10^8 \lambda^2}{\left(\frac{\mathrm{P}}{v}\right)^2} = \frac{1}{d_s} \sum \frac{\mathrm{N}_\nu \Theta_\nu}{1 - \frac{\lambda_\nu^2}{\lambda^2}} \quad (^1).$$

Je montrerai d'ailleurs que, puisqu'on ne peut compter pour la constante optique que sur quatre décimales exactes au plus, $k\lambda^2$ est presque toujours négligeable dans les expériences que j'ai faites (²).

(¹) Il serait facile de montrer que la relation (56) peut, comme l'équation (55), se mettre sous la forme

$$\mathrm{K} \,.\, 10^3 = b^2 + \sum \frac{\mathrm{M}_\nu}{\lambda^2 - \lambda_\nu^2}.$$

(²) Par exemple, on a pour $NaCl$ dissous :

$$\text{Raie G}' \ldots\ldots \quad x_1 = \frac{1}{\lambda_1^2} = 5{,}309 \,.\, 10^8$$

$$k\lambda_1^2 = \frac{k}{x_1} = \frac{0{,}296 \,.\, 10^8}{\left(\frac{58{,}5}{2}\right)^2 5{,}309 \,.\, 10^8} = 0{,}6 \,.\, 10^{-4}.$$

Alors

$$(57)\quad \begin{cases} \dfrac{n^2-1}{n^2+2} = \displaystyle\sum \dfrac{N_\nu \Sigma_\nu}{1-\dfrac{\lambda_\nu^2}{\lambda^2}}, \\ K.10^3 = \dfrac{1}{d_s} \displaystyle\sum \dfrac{N_\nu \Theta_\nu}{1-\dfrac{\lambda_\nu^2}{\lambda^2}}. \end{cases}$$

Ce sont les formules (56) et (57) que nous allons utiliser ([1]).

14. *Calcul du nombre d'électrons produisant, pour le corps dissous, les périodes propres dans l'ultraviolet.* — De la formule (53)

$$\frac{n_s^2-1}{n_s^2+2} + k\lambda^2 = \sum \frac{N_\nu \Theta_\nu}{1-\dfrac{\lambda_\nu^2}{\lambda^2}},$$

on peut tirer, en introduisant la *réfraction réduite* r et la variable $x = \frac{1}{\lambda^2}$,

$$r = \frac{n_s^2-1}{n_s^2+2} + \frac{k}{x} = \frac{N_1\Theta_1}{1-\dfrac{\lambda_1^2}{\lambda^2}} + \frac{N_2\Theta_2}{1-\dfrac{\lambda_2^2}{\lambda^2}} + \ldots = \frac{N_1\Theta_1}{1-\lambda_1^2 x} + \frac{N_2\Theta_2}{1-\lambda_2^2 x} + \ldots,$$

λ_1, λ_2, ... étant les longueurs d'onde des bandes d'absorption dans l'ultraviolet, λ la longueur d'onde violette ou ultraviolette pour laquelle on a déterminé l'indice.

Pour deux expériences faites avec des longueurs d'onde dont les inverses des carrés sont x_1 et x_2, on a

$$(58)\quad \begin{cases} r_1 = \dfrac{N_1\Theta_1}{1-\lambda_1^2 x_1} + \dfrac{N_2\Theta_2}{1-\lambda_2^2 x_1} + \ldots, \\ r_2 = \dfrac{N_1\Theta_1}{1-\lambda_1^2 x_2} + \dfrac{N_2\Theta_2}{1-\lambda_2^2 x_2} + \ldots. \end{cases}$$

Formons la quantité

$$(59)\quad d_{1.2} = \frac{r_1-r_2}{x_1-x_2} = \frac{N_1\Theta_1\lambda_1^2}{(1-\lambda_1^2 x_1)(1-\lambda_1^2 x_2)} + \frac{N_2\Theta_2\lambda_2^2}{(1-\lambda_2^2 x_1)(1-\lambda_2^2 x_2)} + \ldots$$

([1]) Ces formules sont tout à fait générales. On peut, par exemple, comme je le ferai plus loin, prendre pour valeur de K la constante tirée de la loi de Newton $\frac{n_s^2-1}{d_s}$ ou celle tirée de la loi de Gladstone $\frac{n_s-1}{d_s}$.

S'il n'y a qu'une sorte d'électrons qui influe sur la réfraction

$$N_2 = N_3 = \ldots = 0 \quad (^1).$$

S'il y a plusieurs espèces d'électrons, posons

$$(60)\quad \left\{ \begin{array}{llll} \dfrac{N_2\Theta_2}{N_1\Theta_1} = \alpha, & & \dfrac{N_3\Theta_3}{N_1\Theta_1} = \alpha', & \ldots, \\ \dfrac{\lambda_2^2}{\lambda_1^2} = \beta, & & \dfrac{\lambda_3^2}{\lambda_1^2} = \beta', & \ldots, \\ \dfrac{1-\lambda_1^2 x_1}{1-\lambda_2^2 x_1} = \gamma_1, & \ldots, & \dfrac{1-\lambda_1^2 x_1}{1-\lambda_3^2 x_1} = \gamma'_1, & \ldots, \\ \dfrac{1-\lambda_1^2 x_2}{1-\lambda_2^2 x_2} = \gamma_2, & \ldots, & \dfrac{1-\lambda_1^2 x_2}{1-\lambda_3^2 x_2} = \gamma'_2, & \ldots, \end{array} \right.$$

λ_1 étant la plus grande longueur d'onde propre dans l'ultraviolet, β, β', γ, γ' étant < 1.

De (58) et (59) on déduit, en utilisant les égalités (60),

$$(61)\quad \left\{ \begin{array}{l} \dfrac{N_1\Theta_1}{\lambda_1^2} = \dfrac{r_1 r_2}{d_{1.2}} \dfrac{1+\alpha\beta\gamma_1\gamma_2+\alpha'\beta'\gamma'_1\gamma'_2+\ldots}{(1+\alpha\gamma_1+\alpha'\gamma'_1+\ldots)(1+\alpha\gamma_2+\alpha'\gamma'_2+\ldots)}, \\ \dfrac{N_2\Theta_2}{\lambda_2^2} = \dfrac{r_1 r_2}{d_{1.2}} \dfrac{1+\alpha\beta\gamma_1\gamma_2+\alpha'\beta'\gamma'_1\gamma'_2+\ldots}{(1+\alpha\gamma_1+\alpha'\gamma'_1+\ldots)(1+\alpha\gamma_2+\alpha'\gamma'_2+\ldots)} \dfrac{\alpha}{\beta}. \end{array} \right.$$

Nous allons démontrer que

$$\sum \frac{N\Theta}{\lambda_\nu^2} > \frac{r_1 r_2}{d_{1.2}}.$$

Supposons qu'il n'y ait que deux périodes propres

$$\alpha = \alpha' = \ldots, \qquad \beta' = \ldots = \gamma'_1 = \gamma'_2 = \ldots = 0.$$

D'après (61)

$$(62)\qquad \frac{N_1\Theta_1}{\lambda_1^2} + \frac{N_2\Theta_2}{\lambda_2^2} = \frac{r_1 r_2}{d_{1.2}} \frac{1+\alpha\left(\beta\gamma_1\gamma_2+\dfrac{1}{\beta}\right)+\alpha^2\gamma_1\gamma_2}{1+\alpha(\gamma_1+\gamma_2)+\alpha^2\gamma_1\gamma_2}.$$

Mais

$$\beta\gamma_1\gamma_2 + \frac{1}{\beta} - (\gamma_1+\gamma_2) = \frac{1}{\beta}(1-\beta\gamma_1)(1-\beta\gamma_2) > 0,$$

puisque β, γ_1, γ_2 sont plus petits que 1. S'il en est ainsi, le numé-

---

(1) C'est-à-dire que

$$\frac{d_{1,2}}{r_1 r_2} = \frac{d_{2,3}}{r_2 r_3} = \ldots = \frac{\lambda_1^2}{N_1\Theta_1} = \text{const.}$$

rateur de la fraction qui multiplie $\frac{r_1 r_2}{d_{1.2}}$ dans (62) est plus grand que le dénominateur, la fraction est plus grande que 1, et

$$(63) \qquad \frac{N_1\theta_1}{\lambda_1^2} + \frac{N_2\theta_2}{\lambda_2^2} = \sum \frac{N\theta}{\lambda_\nu^2} > \frac{r_1 r_2}{d_{1.2}}.$$

Mais nous avons, *a fortiori*,

$$(64) \qquad 3\sum \frac{N\theta}{\lambda_\nu^2} > \frac{r_1 r_2}{d_{1.2}},$$

et, comme nous avons vu antérieurement, d'après (50), que

$$3\frac{N\theta}{\lambda_\nu^2} = \frac{M_\nu}{\lambda_\nu^4},$$

d'après (49) que

$$\frac{M_\nu}{\lambda_\nu^4} = p_\nu \frac{e}{m} : 3,26.10^{-4}\frac{P}{d};$$

l'inégalité (64) devient donc

$$(65) \qquad \begin{cases} \frac{e}{m} p_\nu > 3,26.10^{-4}\frac{P}{d}\frac{r_1 r_2}{d_{1.2}}, \\ p_\nu = p_1 + p_2 + \ldots . \end{cases}$$

Posons $d = d_s$, $r = K.10^3.d_s$, on aura

$$r_1 = K_1.10^3 d_s, \qquad K_1 \text{ const. optique pour } \lambda_F, \qquad \lambda_F^2 = \frac{1}{x_1},$$

$$r_2 = K_2.10^3 d_s, \qquad K_2 \text{ const. optique pour } \lambda_{G'}, \qquad \lambda_{G'}^2 = \frac{1}{x_2},$$

$$d_{1.2} = \frac{r_1 - r_2}{x_1 - x_2}.$$

Par conséquent,

$$(66) \qquad \frac{e}{m} p_\nu > 3,26.10^{-1}.P\frac{K_1.K_2}{K_1 - K_2 : x_1 - x_2} \quad (^1)$$

(1) D'une manière analogue on peut calculer la limite supérieure du nombre p_1 d'électrons correspondant à la période propre la plus grande λ_1 et la limite inférieure de la longueur d'onde λ_1 :

$$p_1 \leqq \frac{3,26.10^{-4}}{\frac{e}{m}}\frac{P}{d}\frac{r_1 r_2}{d_{1.2}}, \qquad \lambda_1 \overline{\overline{<}} \frac{d_{1.2} - d_{2.3}}{x_1 d_{1.2} - x_3 d_{2.3}}.$$

Pour calculer λ_1, il faut donc trois expériences.

ou

$$p_v > \frac{3,26.10^{-1}}{\frac{e}{m}} \mathrm{P} \frac{\mathrm{K}_1.\mathrm{K}_2}{\mathrm{K}_1 - \mathrm{K}_2 : x_1 - x_2} \quad (67)$$ [1].

Telle est la limite inférieure du nombre d'électrons.

§ III. — Biréfringence et dispersion de la biréfringence.

15. *Dispersion de la double réfraction artificielle dans les liquides. Loi d'Havelock. Hypothèse de l'orientation moléculaire.* — Les expériences récentes faites en particulier par MM. Cotton et Mouton, Mac Comb, Skinner, sur la nitrobenzine et d'autres liquides organiques, ont montré tout le parti que pourront sans doute tirer les chimistes de ce phénomène de la biréfringence magnétique.

En 1907, M. Havelock avait déjà cherché à rattacher à la variation anisotropique de la quantité β, précédemment définie, les effets de biréfringence naturelle dans les cristaux ou artificielle dans les solides sous l'influence d'une compression mécanique, ainsi que les effets de biréfringence artificielle observés sur les liquides et dus à l'action d'un champ électrique (phénomène de Kerr) ou d'un champ magnétique (phénomène de Cotton et Mouton); à cet effet, il avait supposé que le milieu était effectivement un assemblage de molécules optiquement isotropes, symétriques, disposées en réseau anisotrope. Si l'on évalue les variations de la dispersion en fonction de la densité d et de la quantité β, si la densité reste constante et si le milieu devient biréfringent, comme un cristal uniaxe, en ayant deux indices de réfraction

---

[1] *Exemple de calcul de* p_v (NaCl) (loi de Gladstone) :

Raie G′	$\mathrm{K}_1 = 0,2802.10^{-3}$	$x_1 = 5,309.10^8$
Raie F	$\mathrm{K}_2 = 0,2759.10^{-3}$	$x_2 = 4,233.10^8$

$$x_1 - x_2 = 1,076.10^8.$$

$$\frac{\mathrm{K}_1\mathrm{K}_2}{\mathrm{K}_1 - \mathrm{K}_2 : x_1 - x_2} = \frac{7730718.10^{-14}}{3,98.10^{-14}} = 1,9.10^6,$$

$$p_v > \frac{3,26.1,9.10^5.58,5}{1,86.10^7}, \qquad p_v > \frac{3,62}{1,86} = 1,9.$$

principaux n_1 et n_2, la relation (19 *ter*) qui exprime la loi d'Havelock vue précédemment donne

$$\frac{1}{n_1^2 - 1} - \frac{1}{n_2^2 - 1} = \text{const.}$$

et si les variations sont faibles et que n soit l'indice de réfraction d'un milieu isotrope de même densité

$$\frac{n\,dn}{(n^2 - 1)^2} = \text{const.}$$

Cette loi, démontrée également par Natanson, l'a été aussi par Cotton et Mouton en admettant, supposition plus physique, que le phénomène de biréfringence magnétique dans les liquides était dû à une orientation de molécules anisotropes, supposition faite par Larmor pour le phénomène de Kerr.

Ces recherches pouvant peut-être s'étendre par la suite à certaines solutions, leur intérêt d'ordre chimique ayant été nettement montré par MM. Cotton et Mouton, nous donnerons aussi sommairement que possible la théorie la plus générale montrant comment la loi d'Havelock, vraie pour un milieu isotrope, peut s'étendre à un milieu possédant la biréfringence naturelle (cristaux uniaxes) ou la biréfringence artificielle (biréfringence magnétique de MM. Cotton et Mouton).

16. *Théorie de Langevin.* — Cette théorie admet l'hypothèse de MM. Cotton et Mouton d'une orientation moléculaire.

1° *Réfraction par des molécules dissymétriques.* — On considère la propagation d'une onde périodique plane dans un milieu contenant des molécules dissymétriques à axe principal et l'on admet, dans chacune de ces molécules, la présence d'électrons liés auxquels la molécule doit à la fois ses propriétés électriques et ses propriétés optiques. Pour que ses propriétés soient dissymétriques, il est nécessaire que les forces intérieures à la molécule, qui tendent à ramener un électron lié vers sa position d'équilibre quand il en est écarté, ne suivent pas la même loi dans les diverses directions.

Soient, pour cet électron, x et y les composantes, parallèle et perpendiculaire à l'axe moléculaire, du déplacement à partir de la position d'équilibre; nous représenterons par $-c_1 x$ et $-c_2 y$ les

composantes dans ces mêmes directions de la force qui résulte de ce déplacement. Si e est la charge électrique et m la masse de cet électron, et si h' représente le champ électrique agissant sur la molécule dans une direction qui fait l'angle ε avec l'axe de celle-ci, les équations du mouvement de l'électron sont données par

$$(68)\qquad \left\{\begin{aligned} m\frac{d^2x}{dt^2} + c_1x &= eh'\cos\varepsilon,\\ m\frac{d^2y}{dt^2} + c_2y &= eh'\sin\varepsilon.\end{aligned}\right.$$

Si le champ h' est produit par le passage d'une onde plane polarisée rectilignement, de période T ou de pulsation $\omega = \frac{2\pi}{T}$, l'angle ε reste constant et h' est de la forme

$$h' = h'_0\sin(\omega t + \varphi).$$

Les équations (68) admettent pour solution de régime permanent

$$x = \frac{eh'\cos\varepsilon}{c_1 - m\omega^2},\qquad y = \frac{eh'\sin\varepsilon}{c_2 - m\omega^2}.$$

Le déplacement des électrons intérieurs à la molécule donne à celle-ci un moment électrostatique égal à la somme géométrique des produits obtenus en multipliant pour chaque électron son déplacement par sa charge. Il résulte pour la projection de ce moment sur la direction du champ h'

$$\sum e(x\cos\varepsilon + y\sin\varepsilon) = \sum\left(\frac{e^2h'\cos^2\varepsilon}{c_1 - m\omega^2} + \frac{e^2h'\sin^2\varepsilon}{c_2 - m\omega^2}\right),$$

la sommation s'étendant à tous les électrons présents dans une molécule. Posons

$$(69)\qquad \sigma_1 = \sum\frac{e^2}{c_1 - m\omega^2},\qquad \sigma_2 = \sum\frac{e^2}{c_2 - m\omega^2},$$

il vient, pour la projection du moment moléculaire sur la direction du champ,

$$(70)\qquad (\sigma_1\cos\varepsilon + \sigma_2\sin\varepsilon)h'.$$

Les coefficients σ_1 et σ_2 sont deux constantes caractéristiques de la molécule au point de vue optique, à partir desquelles nous

définirons la *dissymétrie optique* de celle-ci, qui est

$$\frac{\sigma_1 - \sigma_2}{\sigma_1 + 2\sigma_2}.$$

Pour avoir un modèle simple de la molécule dissymétrique envisagée ici, il suffira de remplacer la sphère par un ellipsoïde de révolution, par exemple, pour avoir un système dont les diverses directions correspondent à des propriétés électriques et optiques différentes. Il suffirait d'admettre une circulation permanente de ces mêmes électrons pour représenter également les propriétés magnétiques.

Remarquons encore que la dissymétrie supposée correspond à l'existence, pour chaque électron, de deux périodes propres, avec les pulsations

$$\omega_1 = \sqrt{\frac{c_1}{m}}, \qquad \omega_2 = \sqrt{\frac{c_2}{m}},$$

sur lesquelles on pourra être renseigné par les spectres d'émission ou d'absorption de la substance ou encore par sa loi de dispersion. Nous verrons plus loin, en appliquant les formules au cas des cristaux biréfringents, qu'on peut tirer de cette remarque la loi véritable.

La contribution apportée par la molécule considérée à la *polarisation électrique* de la substance sous l'action de l'onde lumineuse étant donnée par la formule (70), cette polarisation aura pour valeur

$$(71) \qquad a = h' \int (\sigma_1 \cos^2 \varepsilon + \sigma_2 \sin^2 \varepsilon)\, d\mathrm{N} = \mathrm{P} h'.$$

Supposons d'abord les molécules orientées indifféremment dans toutes les directions; on peut prendre

$$d\mathrm{N} = \frac{\mathrm{N}}{2} \sin \varepsilon \, d\varepsilon$$

et l'intégrale P devient

$$\mathrm{P}_0 = \frac{\mathrm{N}}{2} \int_0^\pi [\sigma_1 \cos^2 \varepsilon + \sigma_2 \sin^2 \varepsilon] \sin \varepsilon \, d\varepsilon = \mathrm{N} \frac{\sigma_1 + 2\sigma_2}{3}.$$

Si les molécules ne sont pas orientées de manière isotrope, l'intégrale P est variable avec la direction du champ h', c'est-

à-dire avec le plan de polarisation de l'onde considérée; il y a biréfringence.

Si la distribution des axes moléculaires est déterminée par l'angle θ que forme l'axe d'une molécule avec une direction privilégiée (champ électrique constant dans le phénomène de Kerr ou champ magnétique dans le phénomène de Cotton et Mouton), nous considérons deux cas principaux dans lesquels le plan de polarisation sera perpendiculaire (onde extraordinaire) ou parallèle (onde ordinaire) à cette direction privilégiée.

Dans le premier cas, le champ électrique dans l'onde, et par suite le champ h' que celle-ci fait agir sur une molécule, est parallèle à la direction privilégiée; l'angle ε se confond avec θ et l'on obtient pour P la valeur particulière P_1

$$P_1 = \int (\sigma_1 \cos^2\theta + \sigma_2 \sin^2\theta)\, dN = [\sigma_1 + J(\sigma_2 - \sigma_1)]N,$$

J représentant toujours l'intégrale

$$J = \frac{1}{N}\int \sin^2\theta\, dN.$$

Dans le second cas, h' est perpendiculaire à la direction privilégiée autour de laquelle sont distribués les axes moléculaires, et l'on obtient sans peine pour la valeur P_2 de l'intégrale P dans ce cas particulier

$$P_2 = \left[\sigma_2 + \frac{J}{2}(\sigma_1 - \sigma_2)\right] N.$$

Il n'y a pas lieu de tenir compte d'une influence du champ électrique ou du champ magnétique présents dans l'onde lumineuse sur l'orientation des molécules; pour les radiations ordinairement employées, l'intensité de ces champs est beaucoup trop faible : l'onde lumineuse prend les molécules telles que les dispose l'influence du champ électrique ou du champ magnétique extérieurs.

Dans la relation (71), relative à une direction déterminée du plan d'onde, remplaçons le champ h', dû à l'action superposée de l'onde lumineuse et de la polarisation $\vec{a}$ qu'elle produit en fonc-

tion du champ h dans cette onde, il vient

$$a = P\left(h + \frac{4\pi a}{3}\right), \tag{72}$$

première relation entre $\vec{a}$ et h.

Une deuxième relation entre h et a a été établie précédemment (formule 17) et peut s'écrire ici

$$n^2 h = h + 4\pi a. \tag{73}$$

L'élimination de h et a entre (72) et (73) conduit à la relation

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = \frac{4\pi P}{3}.$$

En désignant par n_0 l'indice de la substance à l'état isotrope, par n_1 et n_2 les indices extraordinaire et ordinaire de cette même substance rendue biréfringente par orientation des axes moléculaires, on obtient, en application de la relation précédente

$$(74)\quad \left\{\begin{aligned} \frac{n_0^2 - 1}{n_0^2 + 2} &= \frac{4\pi}{3} P_0 = \frac{4\pi N}{3}\,\frac{\sigma_1 + 2\sigma_2}{3}, \\ \frac{n_1^2 - 1}{n_1^2 + 2} &= \frac{4\pi}{3} P_1 = \frac{4\pi N}{3}\,[\sigma_1 + J(\sigma_2 - \sigma_1)], \\ \frac{n_2^2 - 1}{n_2^2 + 2} &= \frac{4\pi}{3} P_2 = \frac{4\pi N}{3}\left[\sigma_2 + \frac{J}{2}(\sigma_1 - \sigma_2)\right]. \end{aligned}\right.$$

2° *Biréfringence naturelle. Application aux cristaux uniaxes.* — La possibilité d'expliquer la biréfringence des cristaux par la dissymétrie individuelle des molécules plutôt que par l'anisotropie de leur réseau a été indiquée par M. Larmor. Il est facile d'étendre au cas des cristaux uniaxes les formules générales que nous avons établies. On doit supposer ici que toutes les molécules sont orientées parallèlement, avec leur axe parallèle à l'axe du cristal. L'angle θ de l'axe moléculaire avec la direction générale d'orientation est donc nul pour toutes les molécules; il en résulte que l'intégrale J est égale à zéro.

Les formules (74) deviennent dans ce cas

$$\nu_1 = \frac{4\pi N}{3}\sigma_1, \qquad \nu = \frac{4\pi N}{3}\sigma_2,$$

en désignant par ν_1 et ν_2 les premiers membres des deux dernières relations (74).

Si l'on admet, de plus, qu'une seule catégorie d'électrons joue un rôle important dans la réfraction, ces relations deviennent

$$\nu_1 = \frac{4\pi N e^2 p}{3(c_1 - m\omega^2)}, \qquad \nu_2 = \frac{4\pi N e^2 p}{3(c_2 - m\omega^2)},$$

car, en désignant par p le nombre de ces électrons par molécule, on a d'après (69)

$$\sigma_1 = \frac{pe^2}{c_1 - m\omega^2}, \qquad \sigma_2 = \frac{pe^2}{c_2 - m\omega^2}.$$

Et l'élimination de ω conduit à

$$\frac{1}{\nu_1} - \frac{1}{\nu_2} = \text{const.}$$

ou encore

$$\frac{1}{n_1^2 - 1} - \frac{1}{n_2^2 - 1} = \text{const.}$$

3° *Dispersion de la biréfringence. Cas de la biréfringence magnétique des liquides.* — La loi de dispersion est contenue dans les formules (74), où la longueur d'onde figure dans les quantités σ_1 et σ_2 par l'intermédiaire de la pulsation ω.

En éliminant ω entre les trois relations (74), on peut obtenir entre les indices n_0, n_1 et n_2, deux relations indépendantes de la longueur d'onde. Une première est donnée par l'élimination de σ_1 et σ_2 entre les relations (74), on obtient ainsi

$$3\frac{n_0^2 - 1}{n_0^2 + 2} = \frac{n_1^2 - 1}{n_1^2 + 2} + 2\frac{n_2^2 - 1}{n_2^2 + 2}.$$

Une deuxième relation indépendante de la longueur d'onde est donnée si l'on admet dans la molécule une seule espèce d'électrons.

En désignant par p le nombre de ces électrons par molécule, on a comme précédemment

$$\sigma_1 = \frac{pe^2}{c_1 - m\omega^2}, \qquad \sigma_2 = \frac{pe^2}{c_2 - m\omega^2},$$

et l'élimination de ω donne

$$\frac{1}{\nu_1(2-J)-2\nu_2 J}-\frac{1}{2\nu_2(1-J)-\nu_1 J}=\frac{3(c_1-c_2)}{4\pi N e^2 p(2-3J)}=\text{const.}$$

Dans le cas où ν_1 et ν_2 diffèrent peu de ν_0, ν_0, ν_1, ν_2, représentent les premiers membres des relations (74), cette relation prend la forme

$$\frac{\nu_1-\nu_2}{\nu_0^2}=\frac{3(c_2-c_1)(2-3J)}{8\pi N e^2 p}=\text{const.}$$

ou bien encore, en fonctions des indices,

$$\frac{n_0(n_1-n_2)}{(n_0^2-1)^2}=\text{const.}$$

C'est la formule obtenue par M. Havelock dans l'hypothèse rappelée plus haut. MM. Cotton et Mouton ont montré qu'elle est sensiblement vérifiée dans le cas de la biréfringence magnétique.



CHAPITRE III.

LOIS DÉDUITES DE L'ÉTUDE EXPÉRIMENTALE DE LA RÉFRACTION DES SOLUTIONS AQUEUSES DES CORPS MINÉRAUX.

---

§ I. — Relation entre la concentration et l'indice des solutions.

17. *Relation entre n et v.* — Si, une dissolution saline aqueuse étant donnée, on change sa concentration en ajoutant à des volumes de 90^{cm^3}, 80^{cm^3}, ..., de solution, 10^{cm^3}, 20^{cm^3}, ..., d'eau, et si l'on représente graphiquement la relation entre l'indice des mélanges et le volume de l'un des constituants, on ne trouve pas des droites, mais des courbes, en général convexes vers l'axe des abscisses, indiquant ainsi nettement qu'il y a contraction. Ces courbes peuvent parfois présenter un maximum, comme c'est le cas pour SO^4H^2.

Bary avait trouvé pour cette représentation graphique une série de droites inclinées et il pensait que leurs points d'intersection indiquaient des hydrates.

Ces droites ne sont-elles pas plutôt des cordes des courbes précédentes ou des tangentes à ces courbes? Il est très difficile de conclure, par ce moyen, à l'existence certaine d'hydrates. Ce n'est que lorsque la courbe présente un maximum que ce point paraît caractériser un hydrate défini.

18. *Relation entre n et p.* — On peut également construire les courbes donnant l'indice en fonction du pourcentage en poids du sel dissous *p*. En général, on n'obtient pas ainsi des droites (sauf pour certains sels tels que KCl). Il n'y a donc pas généralement proportionnalité entre la variation d'indice et la variation de poids des corps dissous.

Ceci est contraire à la loi de Walter qui représente l'indice *n*

par rapport à l'indice n_1 de l'eau par la relation

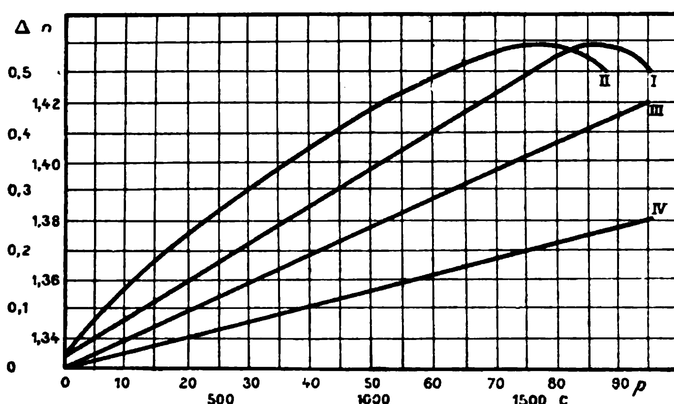
$$n = n_1 + Ap \quad (^1),$$

ce qui n'a lieu que dans quelques cas particuliers. Les courbes ont en généra une forme parabolique, convexe vers l'axe des abscisses (²)

$$n = n_1 + Ap + Bp^2 + \ldots.$$

Mais elles peuvent parfois, comme le montre la courbe I (*fig.* 4)

Fig. 4.



pour l'acide sulfurique, indiquer que l'indice passe par un maximum. Ce maximum correspond à la valeur de p, 87 pour 100 SO^4H^2, c'est-à-dire très sensiblement à l'hydrate SO^4H^2, H^2O,

(¹) On peut écrire la relation de Walter $\frac{n - n_1}{p}$ = const. sous la forme

$$\left[1000 \frac{n - n_e}{C} - (n - 1)\varphi\right] : \frac{100 - p}{d};$$

nous verrons plus loin que $\frac{n - n_e}{C} = K$, quantité à peu près constante.

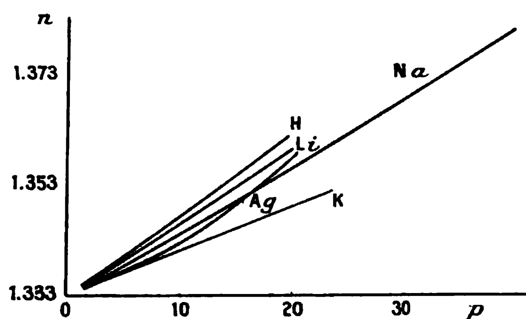
$\varphi = \frac{100}{pD} - \frac{100 - p}{D}$ est le quotient du volume moléculaire du corps dissous, calculé d'après la densité et la concentration, par le poids moléculaire. Pour que n varie proportionnellement à p, il faudrait que φ soit constant, ce qui n'est pas. Par exemple, pour KCl, $p = 24,26$, $\varphi = 0,409$; $p = 8,10$, $\varphi = 0,374$. La loi de Walter ne peut donc être exacte.

(²) Résultat trouvé déjà par Beer, Hofmann, Borner, etc.

mais il n'est guère possible de dire que la courbe présente d'autres points remarquables [1] mettant en évidence d'autres hydrates [2].

Veley et Manley ont également étudié les solutions de SO^4H^2

Fig. 5.



et arrivent à une conclusion identique [3]. Cependant, dans leurs recherches sur les solutions de AzO^3H, ils avaient pensé mettre

---

(1) Veley et Manley ont signalé une anomalie pour $p = 30$ pour 100 que je n'ai pas retrouvée; la courbe tracée avec mes résultats numériques présente un point singulier peu accusé pour $p = 50,8$ pour 100 ou $v = 26$ pour 100.

(2) H.-C. Jones et F.-H. Getman admettent que dans les solutions concentrées la substance dissoute se combine au dissolvant en formant des hydrates qui coexistent avec les ions provenant de la dissociation du sel; ils expliquent ainsi que l'indice de réfraction varie proportionnellement à la concentration. S'il s'agit dans leurs Tableaux de la relation entre l'indice de la dissolution et la concentration en molécules-grammes par litre, cette relation ne peut être graphiquement représentée par une droite comme les auteurs l'indiquent. Cette conclusion vient peut-être d'une erreur sur la détermination de l'indice, car, pour certains corps, $(AzO^3)^2Sr$ par exemple, l'indice indiqué pour la plus faible dilution est bien inférieur à celui de l'eau.

(3) MM. Veley et Manley ont établi que, pour les solutions d'acide sulfurique, le facteur de Lorentz R variait avec le pourcentage en poids p suivant une loi linéaire de la forme $R = R' + a\,\Delta p$. Le facteur de Lorentz, *pour le corps dissous* (SO^4H^2), est, au contraire, proportionnel au pourcentage, ainsi que le montrent les exemples bien concordants suivants :

Exemples tirés de leurs résultats :

$p = 99,3$	$R = 0,137$	$p = 38,63$	$R = 0,138$
95,33	0,139	25,9	0,137
81,68	0,140	14,0	0,138
		3,88	0,137

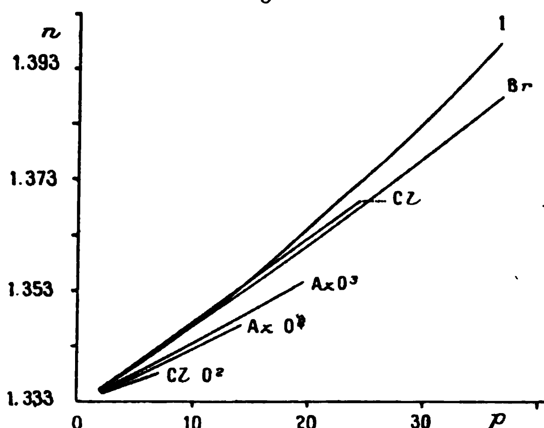
des miens :

$p = 95,38$	$R = 0,138$
3,41	0,141

en évidence l'existence d'hydrates d'après celle de points singuliers. Mais il n'est possible d'affirmer, d'après leurs résultats (dont ils ont exagéré la précision en donnant six décimales pour la méthode du prisme), que l'existence probable de l'hydrate $AzO^3H.1,5H^2O$ correspondant à la valeur de $p = 70$ pour 100 environ.

Les figures 5 et 6 montrent quelques résultats dans le cas de sels monovalents d'un métal (K) ou d'un même acide (AzO^3H).

Fig. 6.



Remarque I. — Lorsque l'on construit pour un même métal les courbes $n = f(p)$ de ses sels : azotate, sulfate, chlorure, elles se disposent toujours dans le même ordre qui est, à partir de l'axe des abscisses p, celui que je viens de donner.

La formule donnant l'indice de la solution peut s'écrire

$$n - 1 = \left(0,3337 \times \frac{90}{100} + 100\,K_1\right) D = (0,3303 + 100\,K_1)\,D_1 d_1,$$

pour des solutions aqueuses à 10 pour 100 de AzO^3Na, SO^4Na^2, NaCl, considérées à la température de 15° :

Pour AzO^3Na	$D_1 = 1,0695$	$n - 1 = 0,3450$
» SO^4Na^2	$D_1 = 1,0932$	$n - 1 = 0,3483$
» NaCl	$D_1 = 1,0732$	$n - 1 = 0,3511$

L'ordre des courbes est donc bien celui-ci : AzO^3Na, SO^4Na^2, NaCl. On peut voir également que la solution moléculaire de

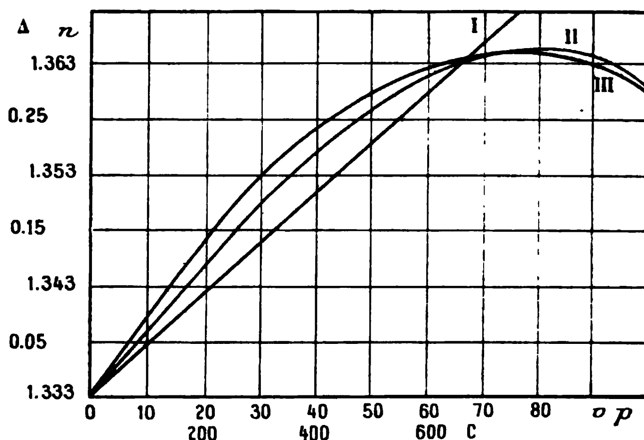
SO^4K^2 a un indice plus élevé (1,3434) que celle de SO^4Na^2 (1,3433). Ce faible écart, de l'ordre de grandeur des erreurs, peut expliquer que Faucon ait trouvé juste le contraire.

Remarque II. — Il est possible de mettre en évidence d'autres hydrates que ceux indiqués par les indices, en admettant, bien entendu, la formation possible de tels corps en solution, mais seulement pour les points remarquables que sont les maximum.

Il suffit de tracer la courbe des variations d'indices entraînées par la contraction de volume de la solution. Comme le montre la figure 8, la courbe I de η en fonction de V passe par un maximum en même temps que la courbe II donnant le coefficient de contraction c. Ce maximum correspond à $p = 70$ pour 100 environ, c'est-à-dire à l'hydrate $SO^4H^2, 2H^2O$.

On voit aussi qu'il y a analogie entre la façon dont se comportent l'acide sulfurique dissous dans l'eau et l'alcool dans le même solvant. La valeur de la contraction de volume est pour l'alcool de

Fig. 7.

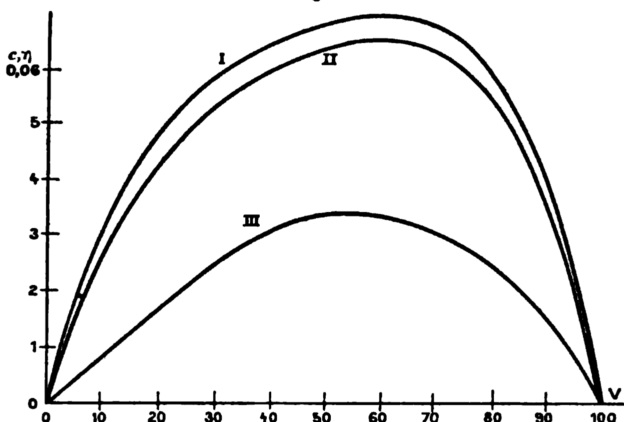


2,5 à 3 pour 100; pour l'acide sulfurique, de 7 à 9 pour 100, suivant qu'il s'agit d'acide à 66° Baumé ou d'acide pur; pour l'acide azotique, de 8, 7 pour 100. Pour des sels tels que K Cl, Na Cl, elle est de 3 à 4 pour 100. La courbe III (*fig.* 7) montre, pour l'alcool, un maximum pour $p = 78$ pour 100 environ, indiquant l'hydrate C^2H^6O, H^2O, et la courbe III (*fig.* 8) indique un maximum entre

52 et 53 pour 100 en volume, c'est-à-dire pour l'hydrate C^2H^6O, $3H^2O$, ce qui correspond bien au maximum de contraction.

Nous devons noter ici l'application de cette remarque faite par

Fig. 8.



M. Baud pour la recherche d'une combinaison définie possible de la pyridine en dissolution dans l'eau avec le solvant. M. Baud a mis ainsi en évidence l'hydrate $C^5H^5Az + 2H^2O$.

19. *Relation entre n et* C. — Grâce à la connaissance de la densité, on peut aussi tracer les courbes donnant les indices en fonction de la concentration (teneur en grammes par litre). Dans ce cas également, il n'y a pas proportionnalité entre n et C.

Les courbes sont en général concaves vers l'axe des abscisses et peuvent présenter, comme les précédentes, un maximum ainsi qu'on le voit nettement sur la figure 4 (courbe II) et sur la figure 7 (courbe II).

20. *Relation entre* Δ *et* C. — Au contraire, si l'on construit des courbes en portant en ordonnées la quantité $\Delta = n - n_e$ qui représente, comme je l'ai dit précédemment, l'influence du corps dissous sur la lumière et en abscisses la concentration C, on obtient en général des droites, c'est-à-dire un résultat plus simple que lorsqu'on porte l'indice n de la solution en ordonnées.

Par exemple, on a

$$\frac{n - n_e}{C_1} = \frac{n_s - 1}{C_1} = \frac{\Delta_1}{C_1} = K_1.$$

Les droites III (*fig.* 4) et I (*fig.* 7) sont la représentation graphique de cette loi pour SO^4H^2 et C^2H^6O.

On a également, en utilisant la loi de Lorentz,

$$\frac{g - g_e}{C_1} = \frac{g_s}{C_1} = \frac{\Delta_2}{C_1} = K_2.$$

La droite IV (*fig.* 4) montre, dans ce cas, la proportionnalité de l'effet optique du corps dissous à la concentration.

D'ailleurs les Tableaux donnés à la fin de ce Livre montrent bien que les quantités K_1 et K_2 sont à très peu près constantes : cette loi est donc exacte lorsqu'on tient compte de la part due à l'eau à l'aide des lois de Gladstone ou de Lorentz. Les résultats calculés par les deux méthodes sont différents, mais varient dans le même sens.

Pour SO^4H^2, par exemple, K_1 ne varie que de 0,000238 à 0,000230 et K_2 ne varie que de 0,0001380 à 0,0001407, lorsque le pourcentage varie de 3 à 95 pour 100. Ce résultat est d'autant plus remarquable que la courbe représentant n en fonction de C passe, nous l'avons vu, par un maximum. On retrouve d'ailleurs la même constance pour les quarante-quatre autres corps que j'ai étudiés et pour lesquels j'ai également donné plus loin les résultats détaillés.

On peut donc déduire de mes expériences la loi suivante :

Dans une dissolution, l'influence optique du corps dissous est proportionnelle à la concentration.

21. *Loi générale de proportionnalité de Δ à C. Constante optique du corps dissous.* — En consultant les Tableaux numériques donnés à la fin de ce Volume pour différents corps, on voit en réalité une très légère variation de K_1 ou de K_2 au fur et à mesure que la dilution augmente. Le fait est assez marqué pour SO^4H^2 et LiCl. Si l'on considère cependant l'écart maximum entre les valeurs extrêmes de K_1 ou K_2, on remarque que ces valeurs diffèrent d'une quantité très sensiblement égale aux écarts fournis par l'expérience. Par exemple, pour SO^4H^2, K_1 varie de 0,000230 à 0,000238, soit une variation de 3 pour 100. L'erreur possible est de 4 pour 100 au maximum. Pour KCl, K_1 varie de 0,0002556 à 0,0002485, soit un écart de 2,9 pour 100, et l'erreur expérimentale peut atteindre 3,2 pour 100; K_2 varie de 0,0001455 à 0,0001500, soit un écart

de 3,1 pour 100, et l'erreur expérimentale peut atteindre 6 pour 100.

La loi précédente paraît donc exacte, au moins en première approximation, aux erreurs d'expérience près.

Cette loi s'applique d'ailleurs aussi bien au cas où l'on emploie la loi de Gladstone pour calculer la part due au corps dissous dans le retard apporté par la solution à la propagation de la lumière qu'au cas où la loi de Lorentz est utilisée. Elle peut donc être considérée comme une *loi générale*.

On peut objecter que des erreurs d'expérience pourraient être diminuées en agissant sur les plus importantes, celles de titrage; mais il y a une limite au delà de laquelle la concentration n'a plus d'influence sur l'indice qui n'est connu qu'à la quatrième décimale.

Par exemple, pour KCl, une différence de pourcentage de 2,12 pour 100 entraîne une différence d'indice de 0,0029, c'est-à-dire que 0,1 pour 100 dans le titre fait varier l'indice de 0,0001. L'indice de réfraction n'apparaît donc pas comme une grandeur variable avec une très grande sensibilité. Le Tableau suivant montre d'ailleurs nettement qu'on n'a aucun intérêt à augmenter la précision sur la concentration au delà de celle qu'on a sur les autres grandeurs physiques n et D.

Solution à 24,26 *pour* 100 KCl, *titrage direct par pesée.*

Erreur relative pour 100 sur :	p	0,05	0,005	0,0005
	D	0,008	0,008	0,008
	C_1	0,058	0,013	0,008
	$100-p$	0,01	0,001	0,0001
	D_1	0,008	0,008	0,008
	n_1-1	0,029	0,029	0,029
	n_e	0,047	0,038	0,037
Erreur absolue sur :	n_1	0,0001	0,0001	0,0001
	n_e	0,00012	0,00011	0,00011
	$n-n_e$	0,00022	0,00021	0,00021
Valeur de :	$n-n_e$	0,0721	0,0721	0,721
Erreur relative sur :	Δ_1	0,30	0,29	0,29
	K_1	0,36	0,30	0,30

Pour les corps et surtout pour les sels à l'état dissous, dans une

solution aqueuse, la loi de proportionnalité de la grandeur optique Δ à la concentration C est assez exacte pour que la valeur moyenne du rapport $K = \frac{\Delta}{C}$ donne, pour chaque corps dissous, une constante qui le caractérise.

J'appellerai K *la constante optique du corps dissous*. Je donnerai la constante optique K_1 pour les divers corps que j'ai étudiés :

Corps.	$K_1 10^6$.	Corps.	$K_1 10^6$.	Corps.	$K_1 10^6$.
SO^4H^2	236,8	$SnCl^4$	257,1	SO^4Tl^2	114,4
SO^4Na^2	184,6	$SnCl^2$	279,0	AzO^3Ag	163,1
$CuCl^2$	246,8	$HgCl^2$	142,2	$(AzO^3)^2Cu$	211,6
$MgCl^2$	305,2	SO^4Li^2	222,7	$(AzO^3)^2Mg$	244,9
$ZnCl^2$	230,0	SO^4Cu	177,6	$(AzO^3)^2Pb$	160,5
$BaCl^2$	185,9	AzO^3H	279,1	NaBr	211,1
$SrCl^2$	220,2	AzO^3Na	223,5	$(SO^4)^3Al^2$	206,8
SO^4K^2	189,2	AzO^3K	221,0	HCl	394,6
SO^4Am^2	302,1	AzO^3Am	321,4	NaI	220,1
$CuCl^2$	291,0	AzO^3Li	261,3	KBr	213,7
Al^2Cl^6	315,5	SO^4Mg	194,3	KI	221,0
NaOH	237,7	SO^3Na^2	226,2	LiCl	350,4
KOH	229,8	$S^2O^3Na^2$	268,0	SO^4Zn	168,3
NaCl	269,0	AzO^2K	222,3	CO^3K^2	215,3
KCl	254,2	ClO^3K	211,5	$(AzO^3)^2Ca$	234,1
AzH^4OH	433,5	AmCl	422,7		

J'indiquerai aussi quelques valeurs de la constante optique K_2 :

Corps.	$K_2 10^6$.	Corps.	$K_2 10^6$.	Corps.	$K_2 10^9$.
SO^4H^2	140,0	HCl	229,4	AzO^3H	171,6
SO^4Na^2	105,5	NaCl	156,9	AzO^3Na	131,7
SO^4K^2	110,4	KCl	149,1	AzO^3K	130,4
SO^4Am^2	177,1	AmCl	249,5	AzO^3Am	190,7
SO^4Li^2	126,6	LiCl	204,8	AzO^3Li	152,0
SO^4Cu	96,4	$CuCl^2$	173,1	$(AzO^3)^2Cu$	120,1
SO^4Mg	110,4	$MgCl^2$	138,8	$(AzO^3)^2Mg$	143,2

22. *Influence de la température et de la longueur d'onde sur la constante optique.* — On peut remarquer que, dans les limites où j'ai opéré, la température n'a pas beaucoup d'influence sur la constante K_1 ou la constante K_2.

On peut répéter, pour une radiation quelconque du spectre

visible, tout ce qui a été dit pour la raie D. Chaque corps dissous a une constante optique caractéristique de la longueur d'onde de la lumière qui le traverse. Pour une radiation donnée, la constante optique est sensiblement invariable; avec des concentrations différentes, les actions sur la lumière d'une longueur d'onde définie sont à peu près proportionnelles à ces concentrations, le coefficient de proportionnalité étant différent pour les diverses longueurs d'onde et augmentant lorsque la longueur d'onde diminue.

Il est facile de déduire des résultats précédents que, pour un intervalle de 50° environ, les variations de la constante optique K suivent à peu près une loi linéaire de la forme

$$K_{t'} = K_t[1 + m(t' - t)],$$

m étant *le coefficient moyen de dilatation en volume de la solution*. Voici, par exemple, la comparaison entre les constantes optiques des corps dissous, calculées à l'aide de la formule précédente, et les valeurs observées.

Corps.	p.	t.	t'.	$m\,10^6$.	$K_1\,10^6(t')$.		$K_2\,10^6(t')$.		$\Delta_1(t')$.		$\Delta_2(t')$.	
					Observé.	Calculé.	Observé.	Calculé.	Observé.	Calculé.	Observé.	Calculé.
Na Cl.......	22,50	10°	70°	483	276,2	275,9	161,1	160,3	0,0708	0,0707	0,0413	0,0411
»	»	20	60	483	274,3	274,3	159,5	159,5	707	707	411	411
»	19,56	15	50	445	273,8	273,9	159,3	158,8	605	605	352	351
»	15,80	20	60	461	276,0	274,8	160,8	160,2	477	475	278	277
»	10,83	»	»	437	276,0	274,6	161,2	159,4	316	315	185	183
»	5,62	»	»	414	280,3	273,5	161,9	158,1	161	157	93	91
K Cl........	19,71	»	»	450	260,2	261,0	154,0	153,1	569	571	337	335
AzO^3K.....	17,19	15	50	490	222,9	222,9	132,7	132,2	420	420	250	249
C^2Cl^3OH / H^2O ..	21,01	»	»	429	299,6	300,4	178,1	178,5	0,0683	0,0685	0,0406	0,0407

Ainsi *la variation de la constante optique, sous l'influence de la température, semble surtout provenir du changement de volume de la solution* sous cette même influence.

C'est donc bien le changement de volume de la solution qui paraît faire varier l'indice et cette conclusion est celle de M. Schwers qui dit textuellement : *les changements d'indice de réfraction des solutions suivent dans leurs moindres détails les changements de volume.*

23. *Loi étendue jusqu'au corps non dissous.* — Si la loi précédente est suffisamment exacte, on doit trouver pour une concentration $p = 100$, c'est-à-dire pour le corps non dissous, la même constante optique que pour le corps à l'état dissous

$$K_1 = \frac{n_s - 1}{C} = \frac{n_2 - 1}{1000 d_2},$$

en appelant n_2 et d_2 l'indice et la densité du corps non dissous.

On a en effet

$$(n_s - 1) V = (n_2 - 1) v_2 \qquad \text{ou} \qquad (n_s - 1) \frac{100}{D} = \frac{(n_2 - 1)}{d_2} p.$$

Comme $C = 10 p D$, on a bien

$$\frac{n_s - 1}{C} = \frac{n_2 - 1}{1000 d_2}.$$

On sait déjà, par les travaux de Gladstone et Hibbert et de Le Blanc et Rohland, qu'il y a une concordance assez satisfaisante entre les expressions $\frac{n_s - 1}{d_s}$ et $\frac{n_2 - 1}{d_2}$ dans le cas de quelques sels métalliques [1] ; comme $C = 1000 d_s$, d_s étant la densité du corps dissous, la formule précédente paraît ainsi confirmée.

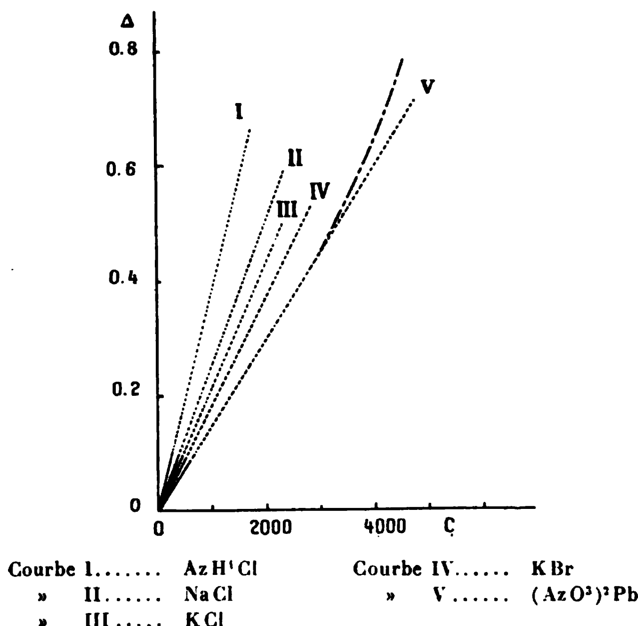
La figure 9 donne une idée des résultats obtenus ; la partie pleine des droites qui ont comme coefficient angulaire la constante K déduite de l'étude des solutions indique quelle région a été utilisée pour extrapoler jusqu'à l'indice du corps non dissous et quelle incertitude résulte de l'utilisation d'une si faible étendue ; outre

---

(1) Le Blanc et Rohland ont donné des résultats pour les sels cubiques ; Gladstone et Hibbert ont considéré les sels biréfringents, en prenant l'indice moyen du cristal. Pope et Tutton ont opéré d'une façon analogue.

cette cause qui peut déjà expliquer en partie l'écart entre les valeurs des constantes optiques du sel solide et du sel dissous, il y a d'assez grosses erreurs sur l'indice et surtout sur la densité du sel solide. La concordance est donc bien meilleure qu'elle ne le

Fig. 9.



Courbe I....... AzH^4Cl — Courbe IV...... KBr

» II...... NaCl — » V...... $(AzO^3)^2Pb$

» III..... KCl

paraît de prime abord entre les deux valeurs de K, mais on ne peut cependant affirmer leur identité.

Prenons par exemple le chlorure de potassium et le chlorure de sodium dont les indices sont bien connus d'après les mesures de Rubens :

Corps.	n_2.	d_2.	K.10⁶ observé (solide).	K.10⁶ calculé (dissous).	Écarts pour 100.	Erreurs pour 100 sur K observé.	Erreurs pour 100 sur K calculé.	Erreurs pour 100 sur K totales.
KCl..	1,4904	1,98	248	254	2,4	1,0	1,0	2,0
NaCl.	1,5443	2,15	253	269	5,9	3,7	1,0	4,7
		2,10	259	»	3,7	»	»	

Pour résoudre définitivement cette importante question il faudrait sacrifier, comme l'a déjà fait Gladstone, un échantillon de

sylvine et de sel gemme dont on déterminerait les constantes physiques.

On aurait ainsi une valeur de K pour le corps solide, et en dissolvant le *même échantillon* dans l'eau on pourrait calculer, d'après les constantes physiques de la solution et du solvant, la valeur de K pour le corps dissous. Une telle expérience a d'ailleurs été faite récemment par Tutton sur les sulfates de potassium, cæsium et rubidium et a donné des écarts de 1 à 2 pour 100. De même, pour les séléniates des mêmes corps, on a trouvé un écart de cet ordre de grandeur.

J'ai fait construire un appareil pour effectuer cette expérience, avec la même précision dans les deux cas, mais je n'ai pu encore trouver des circonstances favorables à sa réalisation.

Les exemples suivants ne sont pas moins instructifs que les précédents, mais ne permettent pas de conclure dans tous les cas à l'égalité des constantes du corps dissous et du corps non dissous :

Corps.	$K.10^6$ solide.	$K.10^6$ dissous.	Corps.	$K.10^6$ solide.	$K.10^6$ dissous.
KBr	204	214	SO^4Cu (²)	177	178
KI	216	221	SO^4Mg	200	194
RbCl	174	181	$BaCl^2$	189	186
AmCl	429	422	AzO^3Na	223	224
ClO^3Na	209	206	AzO^3K	211	221
$(AzO^3)^2Sr$	192	194	SO^4K^2 (³)	185	189
$(AzO^3)^2Ba$	176	172	SO^4Rb^2	142	144
$(AzO^3)^2Pb$	173	161 (¹)	SO^4Cs^2	131	132

24. *Comparaisons entre la formule de Gladstone et la formule de Lorentz, au point de vue de la réfraction.* — Dans le Chapitre précédent, je n'ai considéré que l'extension de la loi Δ_1 :

(¹) Écart : 6,9 pour 100. Erreur possible sur la densité : 5,3 pour 100.

(²) Pour les sels cristallisés, on a retranché l'effet de l'eau de cristallisation en attribuant à cette eau la constante optique $K.10^6 = 333$.

(³) Les indices moyens sont employés par Pope et Tutton pour calculer K ; ils sont donnés par exemple pour le système anorthique par la formule $\frac{\alpha+\beta+\gamma}{3}$, pour le système hexagonal par $\frac{2o+e}{3}$. Les valeurs de $K.10^6$ sont (sauf pour SO^4Rb^2 et SO^4Cs^2), pour les corps dissous, tirées de mes expériences.

$C_1 = K_1 =$ const. jusqu'au corps non dissous dans le cas de l'hypothèse de Gladstone. On peut se demander si la loi de Lorentz ne donne pas de meilleurs résultats, non seulement lorsque l'on compare les valeurs de $\Delta_2 : C_1 = K_2$ pour des solutions d'un sel à diverses concentrations (valeurs qui doivent être identiques, puisque $K_2 =$ const.), mais encore lorsque l'on compare la constante optique du sel dissous et celle du sel non dissous.

Le Tableau suivant résume, pour quelques corps, les résultats que j'ai obtenus pour les coefficients K_1 et K_2 des corps à l'état dissous ou à l'état non dissous, en utilisant dans ce dernier cas les données fournies par les auteurs précités :

p.	$K.10^6$. Formules de : Gladstone.	Lorentz.
	KCl.	
100	246,5	145,5
	248,0	146,1
24,26	254,8	149,5
22,14	255,6	150,0
19,97	255,0	150,0
17,74	255,5	149,9
15,42	254,8	149,5
13,06	254,6	149,5
10,61	253,9	148,9
8,10	253,5	148,7
5,49	253,4	148,7
2,77	248,5	145,5

p.	$K.10^6$. Formules de : Gladstone.	Lorentz.
	KBr.	
100	204,2	118,0
36,88	213,3	124,7
34,07	213,4	124,7
31,08	213,5	124,8
27,97	213,3	124,7
24,64	213,8	124,9
21,04	212,8	124,5
17,38	213,4	124,7
13,46	213,4	124,7
9,29	214,5	124,8
4,76	215,4	124,0

p.	Gladstone.	Lorentz.
	AzO^3Na.	
100	222,7	131,0
40,09	222,6	131,4
37,00	222,7	131,3
33,71	223,7	132,0
30,25	222,9	131,5
26,64	222,5	131,0
22,82	221,9	130,7
18,77	223,0	131,5
14,48	223,9	131,9
9,96	223,7	131,6
5,13	228,3	134,5

p.	Gladstone.	Lorentz.
	AzO^3K.	
100	202,4	121,8
19,84	221,1	130,9
18,06	219,3	129,7
16,25	219,4	129,4
14,42	219,9	129,9
12,51	221,9	131,2
10,55	219,1	129,6
8,54	219,9	130,0
6,50	220,3	130,0
4,40	223,6	130,6
2,23	225,8	132,8

p.	K.10⁶. Formules de : Gladstone.	Lorentz.
	KI.	
100	215,7	120,4
37,91	221,5	127,9
32,35	222,6	128,9
25,48	222,1	128,0
21,89	221,4	127,7
18,08	219,4	126,5
9,65	218,1	125,5
	$(AzO^2)^2Pb$.	
100	172,6	92,8
24,73	164,1	94,2
20,65	163,1	93,5
16,19	159,7	92,1
13,81	159,7	92,0
11,31	159,8	92,0
5,93	156,6	89,4

p.	K.10⁶. Formules de : Gladstone.	Lorentz.
	NaCl.	
100	251,0	145,7
	253,0	146,9
	259,0	150,4
25,65	270,2	157,4
23,46	270,2	157,3
21,21	270,9	157,9
18,90	269,7	157,2
16,46	269,6	157,1
14,07	270,1	157,4
11,36	269,1	156,8
8,70	269,3	156,9
5,92	268,5	156,9
2,99	262,1	154,0

On peut déduire de l'étude de ce Tableau les conclusions suivantes :

Calculons pour chaque corps la variation relative des quantités K_1 et K_2, lorsque la concentration varie :

1° Dans le cas où l'on considère les solutions du corps dissous;

2° Dans le cas où l'on considère les solutions du corps dissous et le corps non dissous.

Cette variation relative est le rapport de la différence entre la plus grande et la plus petite valeur des grandeurs K_1 et K_2 à la plus grande. Évaluée en tant pour 100, elle prend les valeurs suivantes :

Corps.	Variation relative pour 100 des coefficients K_1 et K_2 pour le corps dissous. Formule de Gladstone.	Formule de Lorentz.	Variation relative pour 100 des coefficients K_1 et K_2 pour le corps dissous et pour le corps non dissous. Formule de Gladstone.	Formule de Lorentz.
KCl.......	2,8	3,0	3,6	3,0
KBr.......	1,2	0,8	5,2	5,6
KI........	2,0	2,6	3,0	6,6
NaCl......	3,2	2,5	7,3	7,6
AzO^3Na...	2,8	2,6	2,4	2,6
AzO^3K....	3,0	2,6	10,4	8,3
$(AzO^3)^2Pb$.	5,1	5,1	9,2	5,0

Il n'y a donc pas de différence sensible entre la loi de Gladstone et celle de Lorentz quand on considère uniquement l'action du corps dissous. Si l'on compare le corps dissous au corps non dissous, on ne peut conclure non plus à l'avantage d'une loi sur l'autre.

Il y a une explication possible de ce résultat. Il ne faut pas oublier, en effet, qu'on peut écrire

$$\frac{n^2-1}{n^2+2}\frac{1}{d}=\frac{(n-1)}{d}\frac{n+1}{n^2+2},$$

$$K_2=K_1\frac{n+1}{n^2+2}.$$

Ce sont surtout les variations de $\frac{n-1}{d}$ qui entraînent les variations de la grandeur $\frac{n^2-1}{n^2+2}\frac{1}{d}$. Si le terme $\frac{n+1}{n^2+2}$ est à peu près constant pour toutes les concentrations, on conçoit donc que les variations relatives seront très sensiblement les mêmes, que l'on considère la constante optique K_1 ou la constante optique K_2. Or l'expérience confirme en général dans des limites assez larges de concentrations (quelquefois jusqu'au corps non dissous) la constance du rapport $\frac{K_2}{K_1}$.

En voici la preuve pour quelques corps :

SO^4H^2.				AzO^3Na.	
p.	$\frac{K_2}{K_1}$.	p.	$\frac{K_2}{K_1}$.	p.	$\frac{K_2}{K_1}$.
95,38	0,599	29,68	0,592	100	0,588
89,87	596	27,20	591	40,09	590
83,88	594	24,60	591	37,00	590
77,33	593	21,92	591	33,71	590
70,15	592	19,15	591	30,25	590
61,69	591	16,26	591	26,64	589
52,36	591	13,26	592	22,82	589
41,99	590	10,15	592	18,77	589
30,14	588	6,93	590	14,48	589
16,18	590	3,41	590	9,96	588
				5,13	589

Au point de vue de la réfraction, la loi de Gladstone et la loi de Lorentz doivent donc apparaître comme sensiblement équiva-

lentes. A cause de sa plus grande simplicité, j'ai employé de préférence la loi de Gladstone, et les chimistes auraient intérêt à considérer cette formule plus commode à calculer lorsqu'ils ne s'occupent que de la réfraction.

25. *Comparaison des propriétés réfractives d'un sel dissous et d'un gaz.* — Si, comme je l'ai considéré, un sel est, dans sa solution dont il occupe tout le volume, l'analogue d'un gaz, je puis déduire quelques considérations intéressantes de cette analogie. De nombreux auteurs ont étudié l'influence de la compression sur l'indice d'un gaz ([1]). Pour ne parler que des expériences les plus récentes, Gale, par exemple, a trouvé que les formules caractérisant le pouvoir réfringent étaient valables sans distinction, jusqu'à 20^{atm}. Magri a étudié l'indice de l'air jusqu'à une pression de 193^{atm} et a conclu que seule l'expression $\frac{n^2-1}{n^2+2}\frac{1}{d} = \text{const.}$ semble se maintenir très sensiblement constante.

Les expériences faites sur les solutions correspondent à celles effectuées sur un gaz comprimé à des pressions élevées ; nous avons d'ailleurs vu que ces expériences n'ont été réalisées que sur un seul gaz, l'air.

Si j'appelle d_s la densité d'un corps dissous occupant à la pression atmosphérique le volume de la solution, D la densité du même corps non dissous; si, par analogie, je remplace le corps dissous par un gaz, il faudra exercer une pression $\frac{D}{d_s} = p_s$ atmosphères pour amener le volume de l'unité de masse du gaz de la densité d_s à la densité D.

Le Tableau suivant donne les valeurs de ces pressions p_s pour quelques sels, d_s étant la densité du sel dissous dans la solution la plus étendue.

([1]) Il y a lieu de rappeler ici que les expériences de Jamin, Mascart, Quincke et de Zehnder sur l'eau, de Röntgen et Zehnder sur les divers alcools de la série grasse, l'éther, le sulfure de carbone, la benzine, de Quincke sur la glycérine, ont montré que l'indice de réfraction variait peu avec la pression extérieure.

Corps.	D.	d_1.	p_1 en atmosphères.
KCl...........	1,989	0,0282	70
KBr...........	2,738	0,0492	56
KI............	3,091	0,1037	30
AzO^3Na.......	2,244	0,0530	42
AzO^3K........	3,05	0,0226	135
$(AzO^3)^2Pb$.....	4,53	0,0626	72
NaCl..........	2,167	0,0305	70

Malgré ces énormes variations de densité, on a vu précédemment que la constante optique varie peu. Prenons, par exemple, le chlorure de potassium. Pour des changements de concentration de 100 à 2,77, correspondant pour un gaz à une compression de 70^{atm}, K_1 ne varie que de 3 pour 100. Mais, en utilisant les expériences sur les solutions diluées dont je vais parler dans le paragraphe suivant, on peut dire que, lorsque la concentration varie de 100 à 0,06, cette variation correspondant pour un gaz à une compression de 3000^{atm}, K_1 ne varie que de 5 pour 100.

Toutes les conclusions précédentes sont donc vraies lorsque la compression des corps varie dans de larges limites.

Mais les expériences sur les solutions ont l'avantage, sur celles qu'on pourrait faire avec un gaz, d'être effectuées à la même température sans exiger de compression extérieure, le passage du corps non dissous à l'état dissous ou le passage inverse se faisant à la pression atmosphérique.

On n'a donc pas à craindre des écarts systématiques analogues à ceux donnés par la loi de Lorentz pour des températures différentes [1], ni les polymérisations qui peuvent se produire quand on comprime directement un corps.

26. *Non-influence de l'ionisation et de l'hydratation.* — Bary, Borgésius, Hallwachs, Bremer ont montré, sur des solutions étendues, le peu d'influence de l'état d'ionisation de la solution sur l'indice de réfraction.

Je n'avais guère opéré que sur des solutions relativement concentrées et j'arrivais à cette conclusion que le coefficient K du

[1] La loi donne toujours un chiffre plus faible pour le liquide que pour la vapeur (Lorentz et Prytz, Prince Galitzine et Wilip).

corps dissous varie très peu avec la concentration ([1]). Dijken a fait des mesures d'indices et de densités pour des solutions très diluées. En calculant K d'après les résultats des expériences de M. Dijken, on trouve pour les corps que nous avons tous deux étudiés des valeurs très voisines. Pour quelques corps, on a, par exemple :

	Chéneveau.			Dijken.		
KCl....	$p=24,26$	$K.10^6=254,8$	**254,2**	$p=3,71$	$K.10^6=253,8$	**256,9**
»	$=2,77$	$=248,5$		$=0,058$	$=260,1$	
AzH^4Cl.	$p=24,25$	$K.10^6=422,1$	**422,7**	$p=5,34$	$K.10^6=419,2$	**420,9**
» .	$=5,13$	$=425,2$		$=0,088$	$=423,5$	
SO^4Li^2..	$p=18,77$	$K.10^6=221,6$	**222,7**	$p=1,36$	$K.10^6=222,3$	**222,4**
» ..	$=4,24$	$=223,3$		$=0,034$	$=222,5$	

Tous ces corps sont cependant des électrolytes et leurs propriétés varient énormément, d'après la théorie d'Arrhénius, lorsqu'on les considère en solutions concentrées ou en solutions étendues.

Depuis j'ai pensé qu'il était néanmoins nécessaire de compléter mes études antérieures dans les intervalles que je n'avais pas explorés. Dans le cas des dissolutions étendues, des anomalies, signalées en particulier par les mesures de Dijken et sur lesquelles je reviendrai plus loin, demandent à être expliquées.

Des expériences d'Hallwachs sur les solutions de sucre et d'autres plus récentes de Zoppellari sur des non-électrolytes en dissolution, il est facile de déduire que le coefficient K varie très peu avec la concentration des solutions ; les variations sont du même ordre de grandeur que pour les solutions d'électrolytes.

Zecchini a également, après moi, montré que le pouvoir réfringent spécifique croît peu avec la dilution pour les acides et que, dans le cas des sels, il est en général indépendant de la concentration ([2]).

([1]) J'entends ici, par coefficient K du corps dissous, la valeur particulière trouvée pour une solution, la constante optique étant la moyenne des coefficients K pour un certain nombre de solutions, et étant indiquée dans le Tableau en chiffres gras.

([2]) D'après certains auteurs, l'influence de l'ionisation se manifeste par les variations du rapport $\frac{n-n_0}{v}$ ou $\frac{n-n_0}{p}$ (n_0, indice du solvant). Ils concluent,

Enfin, on a vu que K a sensiblement la même valeur pour le se solide et le sel dissous.

En résumé, on peut conclure :

Que l'influence du corps dissous sur la marche des rayons lumineux semble être une propriété atomique additive. La constante optique qui la caractérise est indépendante de l'état d'ionisation du corps dissous; elle ne dépend pas non plus des hydrates qui ont pu se former.

§ II. — Pouvoir réfringent moléculaire et pouvoir réfringent équivalent.

27. *Valeurs des pouvoirs réfringents équivalents.* — On peut appeler *pouvoir réfringent moléculaire du corps dissous* le produit $K \times M = K_M$ $\left(K = \frac{\Delta}{C}, \text{ M poids moléculaire}\right)$ qui, comme la constante optique K, est très sensiblement variable quelle que soit la dilution ; et *pouvoir réfringent équivalent* K_e le quotient du pouvoir réfringent moléculaire par la valence ν qui unit les deux atomes dans la molécule ou les deux ions dans la molécule ionisable

$$K_e = \frac{\Delta}{C} \frac{M}{\nu}.$$

Remarque importante. — Si l'on appelle P le *pouvoir réfringent spécifique* tel que l'appelle les chimistes, on voit donc immédiatement, puisque

$$P = \frac{n_s - 1}{d_s}, \qquad K = \frac{n_s - 1}{C},$$

et que

$$\frac{100}{d} = \frac{p}{d_s} \qquad \text{ou} \qquad d_s = \frac{pd}{100},$$

$$C = 10\,pd,$$

---

par exemple, à l'ionisation parce que le rapport $\frac{n - n_0}{p}$ diminue quand p augmente. Or ce rapport ne tient pas compte de la contraction de volume et j'ai montré que la variation du volume moléculaire expliquait cette diminution du rapport $\frac{n - n_0}{p}$.

p étant la teneur en grammes de sel pour 100^g de solution, qu'on a

$$P = 1000 K,$$

c'est-à-dire que la *constante optique du corps dissous est le millième du pouvoir réfringent spécifique du corps dissous.*

De même, par conséquent, le *pouvoir réfringent moléculaire* R_M ou *réfraction moléculaire* des chimistes, est égal à mille fois celui que nous considérons ici.

Les conclusions seront donc les mêmes si l'on considère l'une ou l'autre grandeur.

J'ai rassemblé dans le Tableau suivant les valeurs des pouvoirs réfringents équivalents $K_1 \frac{M}{v}$ que j'ai obtenues pour un certain nombre de substances dissoutes. Les nombres placés en seconde ligne sont déduits des expériences de Dijken sur les solutions très étendues. Ces résultats s'accordent, en général, assez bien avec ceux qu'on peut tirer des déterminations des auteurs qui se sont occupés de cette question ([1]). J'y ai joint également le résultat de quelques-unes de ces déterminations (en chiffres gras) pour obtenir un Tableau plus complet.

Le Tableau est à double entrée. La valeur de K_e, relative à AzO^3Na, par exemple, se trouve dans la colonne au-dessous de AzO^3 et sur la rangée à droite de Na.

([1]) Les résultats empruntés aux auteurs sont les suivants : sels de Cd et ZnI^2, de Muynck ; HI, HBr, AzH^4I, ClO^3Na, Co^3Na^2, Gladstone et Hibbert ; RbCl, Conroy ; SO^4Rb^2 et SO^4Cs^2, Gladstone et Hibbert ; $(AzO^3)^2Ba$ et $(AzO^3)^2Sr$, Walter ; $ZnBr^2$, Hallwachs. L'ordre de grandeur des limites de concentration est comparable à celui de mes expériences.

TABLEAU I.

	OH.	Cl.	$\frac{1}{2}SO^4$.	AzO^3.	Br.	I.
H..........	0,0060 (1)	0,0144	0,0116	0,0176	0,0208	0,0323
	»	145	115	176	»	»
Li..........	»	0,0149	0,0122	0,0180	»	»
	»	147	122	187	»	»
AzH^4.......	0,0152	0,0226	0,0199	0,0257	»	0,0402
	»	225	199	258	»	»
Na..........	0,0095	0,0157	0,0131	0,0190	0,0217	0,0330
	»	158	132	188	»	»
K..........	0,0129	0,0189	0,0165	0,0223	0,0254	0,0367
	»	191	165	222	»	»
Rb..........	»	0,0218	0,0192	»	»	»
$\frac{1}{3}$ Al........	»	0,0140	0,0118	»	»	»
$\frac{1}{2}$ Mg.......	»	0,0145	0,0117	0,0181	»	»
	»	148	121	180	»	»
$\frac{1}{2}$ Ca........	»	0,0162	»	0,0192	»	»
$\frac{1}{2}$ Cu........	»	0,0165	0,0141	0,0198	»	»
$\frac{1}{2}$ Zn........	»	0,0156	0,0135	»	0,0122	0,0340
	»	157	139	0,0198	»	»
$\frac{1}{2}$ Cd........	»	0,0181	0,0160	0,0217	0,0243	0,0359
$\frac{1}{2}$ Sr........	»	0,0174	»	0,0205	»	»
$\frac{1}{2}$ Ba........	»	0,0193	»	0,0224	»	»
$\frac{1}{2}$ Pb........	»	»	»	0,0265	»	»
Ag..........	»	»	»	0,0277	»	»
Tl..........	»	»	0,0288	»	»	»

28. *Lois d'additivité.* — Ces résultats permettent de mettre en évidence des relations additives assez nettes et d'énoncer, sous une forme générale, les lois approchées suivantes, comme l'avaient déjà annoncé Gladstone et Dijken (2) :

(1) Il est remarquable que le nombre donnant le pouvoir réfringent équivalent de l'eau, à l'état liquide, soit le même que celui qu'on obtient lorsqu'on calcule ce pouvoir réfringent d'après la somme des pouvoirs réfringents des constituants gazeux

$$H^2_{(gaz)} + O_{(gaz)} = H^2O_{(liquide)},$$

$$0,0015 \times 2 + 0,0029 = 0,0059.$$

(2) La première loi des modules a été formulée par Bender; Gladstone n'a indiqué que les différences entre les sels de K et de Na, c'est-à-dire n'a donné une conclusion qu'avec un nombre d'expériences peut-être insuffisant pour entraîner la conviction; Dijken n'a trouvé une loi *moyenne* que pour les solutions très diluées.

1° *La différence des pouvoirs réfringents équivalents de deux sels de bases* B *et* B′ *avec un même acide est un nombre indépendant de la nature de l'acide.*

On peut le constater, d'après le Tableau II, où l'on trouve la différence des valeurs de K_e d'un sel et du sel d'ammonium correspondant, et cela pour divers acides (les nombres en chiffres gras se rapportent à la loi de Lorentz) :

Tableau II.

	Cl.	$\frac{1}{2}SO^4$.	AzO^3.	I.
$AzH^4 - H$	0,0082	0,0083	0,0081	0,0079
	46	**48**	**45**	»
$AzH^4 - Li$	0,0077	0,0077	0,0077	»
	46	**47**	**48**	»
$AzH^4 - Na$	0,0069	0,0067	0,0067	0,0072
	41	**42**	**42**	»
$AzH^4 - K$	0,0037	0,0034	0,0034	0,0035
	21	**21**	**22**	»
$AzH^4 - Rb$	0,0008	0,0007	»	»
$AzH^4 - \frac{Al}{3}$	0,0086	0,0081	»	»
$AzH^4 - \frac{Mg}{2}$	0,0081	0,0082	0,0076	»
	47	**51**	**51**	»
$AzH^4 - \frac{Ca}{2}$	0,0064	»	0,0065	»
$AzH^4 - \frac{Cu}{2}$	0,0061	0,0058	0,0059	»
	40	**40**	**41**	»
$AzH^4 - \frac{Zn}{2}$	0,0070	0,0060	0,0059	0,0062
$AzH^4 - \frac{Cd}{2}$	0,0045	0,0039	0,0040	0,0043
$AzH^4 - \frac{Sr}{2}$	0,0052	»	0,0052	»
$AzH^4 - \frac{Ba}{2}$	0,0033	»	0,0033	»

	OH.	Cl.	$\frac{1}{2}SO^4$.	AzO^3.	Br.	I.	$\frac{1}{2}CO^3$.	ClO^3.
K — Na.	0,0034	0,0032	0,0034	0,0033	0,0037	0,0037	0,0036	0,0037

2° *La différence des pouvoirs réfringents équivalents de deux sels de groupes acides* A *et* A′ *avec une même base est un nombre indépendant de la nature de la base.*

On peut vérifier à l'aide du Tableau III.

TABLEAU III.

	AzO^3-Cl.	$Cl-\frac{1}{2}SO^4$.	$AzO^3-\frac{1}{2}SO^4$.	I—Br.	I—Cl.
H.......	0,0032	0,0028	0,0060	0,0115	0,0179
	24	**15**	**39**	»	»
Li.......	31	27	57	»	»
	18	**17**	**35**	»	»
AzH^4....	31	27	58	»	176
	20	**16**	**36**	»	»
Na......	33	26	59	113	173
	19	**17**	**36**	»	»
K.......	34	24	58	113	178
	21	**15**	**36**	»	»
Rb......	»	26	»	»	»
$\frac{1}{2}$ Cu.....	33	24	57	»	»
	17	**18**	**35**	»	»
$\frac{1}{2}$ Zn.....	41	21	59	118	183
$\frac{1}{2}$ Cd.....	36	21	57	116	178
$\frac{1}{2}$ Sr.....	31	»	»	»	»
$\frac{1}{2}$ Ba.....	31	»	»	»	»
$\frac{1}{2}$ Mg....	36	28	64	»	»
	24	**16**	**40**	»	»
$\frac{1}{2}$ Ca.....	»	30	»	»	»
$\frac{1}{3}$ Al.....	»	22	»	»	»

Il résulte de l'examen de ces Tableaux qu'il est *difficile de former des modules exacts* pour les divers ions, les lois d'addition n'étant pas rigoureuses; d'ailleurs, il faudrait connaître la valeur absolue de la réfraction de l'un d'eux.

Un tel Tableau a été néanmoins formé pour quelques *radicaux* inorganiques; par exemple, de la valeur de la réfraction moléculaire d'un composé organique $C^xH^yBr^z$ on peut déduire la valeur de la réfraction moléculaire du brome (Br), connaissant (*voir* Chapitre VI) les réfractions moléculaires de C et de H.

On peut ainsi dresser un Tableau des réfractions moléculaires de quelques radicaux de sels dissous, pour la raie C :

SO^4........................	17,0
AzO^3........................	14,0
H	3,5
Cl........................	10,7
Br........................	16,9
I........................	27,2

On a pu également calculer ensuite, par différence, par exemple, entre MCl et Cl, la réfraction moléculaire d'un *métal* M. Ainsi l'on trouve pour le potassium $K = 8,5$.

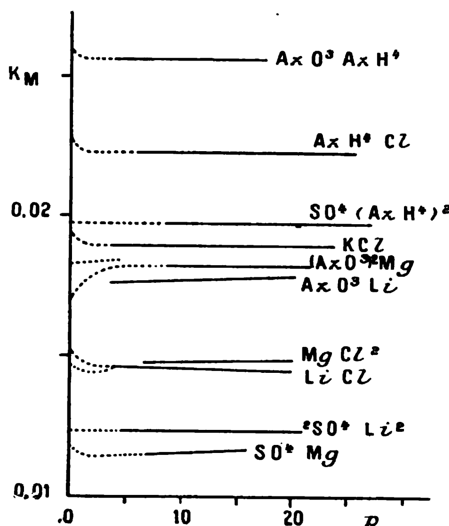
A l'aide des résultats précédents, on a alors :

$$KCl = 8,5 + 10,7 = 19,2 \qquad \text{trouvé } 19,0$$
$$\tfrac{1}{2}\, SO^4K^2 = 8,5 + 8,5 = 17,0 \qquad \text{»} \quad 16,5, \text{ etc.}$$

Ces valeurs ne sont intéressantes que pour des comparaisons de corps voisins et dans le même état, car on a remarqué par exemple que la valeur de Cl n'est pas la même nécessairement pour le corps dissous (10,7) et pour le corps non dissous (9,9). Ce point particulier, comme nous l'avons dit précédemment, serait très important à vérifier.

29. *Comparaison entre les résultats obtenus avec les solutions concentrées et avec les solutions étendues.* — J'ai tracé (*fig.* 10)

Fig. 10.



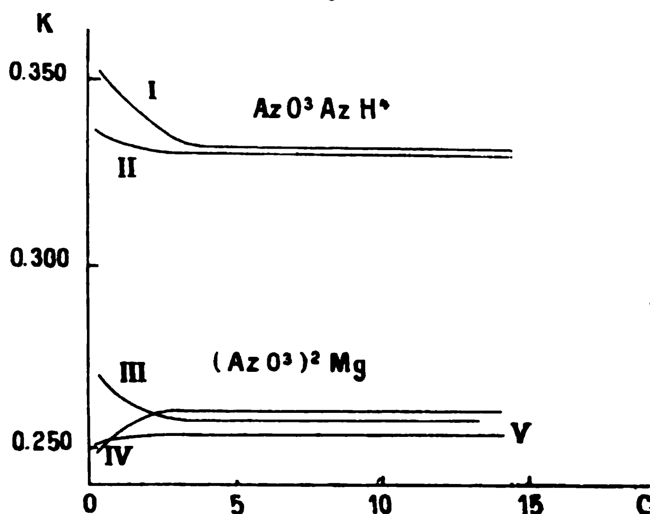
la représentation graphique de la valeur de K_M pour diverses concentrations à l'aide de mes résultats (traits pleins) et de ceux de Dijken (traits pointillés). On voit que, en général, nos résultats se raccordent très bien. Lorsqu'il n'y a pas raccord entre les courbes,

l'inclinaison des deux droites est très sensiblement la même ; une telle différence s'explique si l'on veut bien se rappeler que par la méthode interférentielle c'est pour les valeurs les plus grandes de la concentration qu'on a le plus de peine à compter les franges, tandis que, au contraire, dans mes mesures, ce sont les faibles, concentrations qui présentent le maximum d'erreur. L'erreur est donc systématique. Cependant aux extrêmes dilutions le pouvoir réfringent moléculaire varie assez vite avec la concentration, et j'ai fait quelques expériences pour confirmer ou infirmer ce fait.

J'ai appliqué la méthode interférentielle de détermination directe du pouvoir réfringent spécifique ou de la constante optique d'un corps dissous à un certain nombre de solutions aqueuses de chlorure de potassium, d'azotate d'ammonium et d'azotate de magnésium.

A cet effet, les deux cuves d'un réfractomètre interférentiel étaient initialement remplies d'eau et, connaissant le volume initial d'eau

Fig. 11.



contenu dans une des cuves, on y ajoutait, centimètre cube par centimètre cube, une solution-type de composition et de densité parfaitement connues ; on formait ainsi un grand nombre de solutions du même sel dont on pouvait facilement connaître la concentration.

Si l'on admet que la température est la même dans les deux cuves, et si l'on applique le calcul précédemment indiqué, on voit que le résultat est le suivant : le pouvoir réfringent du corps dissous est à peu près constant, sauf aux extrêmes dilutions où il varie très rapidement. C'est ce que montrent les courbes I, III, IV de la figure 11 ci-contre. Ce fait est bien celui observé par Dijken.

Cependant l'ionisation des solutions étant commencée depuis longtemps, cet effet ne peut lui être attribué. D'ailleurs deux expériences successives faites avec un même sel peuvent aussi bien donner une courbe ascendante qu'une courbe descendante (courbes III et IV).

Ce résultat ne paraît donc pas provenir d'une erreur systématique et je vais montrer qu'il est dû *à l'influence de la température qui n'est, en général, jamais la même dans les deux cuves* (1).

Appelons t et t' les températures mesurées à chaque expérience, dans les deux cuves contenant l'eau et la solution, à l'aide de thermomètres très précis; ces températures diffèrent, en général, d'une petite quantité $\pm\theta$.

La différence des indices de la solution et de l'eau qu'on croit être $n_{t'} - n_{0_{t'}}$, n'est en réalité, par l'observation du déplacement δ des franges ou du compensateur, que $n_{t'} - n_{0_t}$. De cette différence, *réellement observée*, nous pouvons déduire *la différence d'indices qui doit être considérée comme exacte.*

Admettons, en première approximation largement suffisante entre de petites limites de températures, que l'indice de réfraction de l'eau est une fonction linéaire de la température, c'est-à-dire que

$$n_{0_t} = n_{0_{t'}}[1 - a(t - t')] = n_{0_{t'}}(1 \mp a\theta);$$

on a alors

$$n_{t'} - n_{0_{t'}} = n_{t'} - n_{0_t} \mp n_{0_{t'}} a\theta = k\delta \mp n_{0_{t'}} a\theta \quad (2).$$

La quantité $n_{0_{t'}} a\theta$ représente donc la correction de température (3).

(1) Sur soixante-trois expériences, onze seulement ont donné une même température pour les deux cuves.

(2) Dans mes expériences $a = 0{,}000085$, $k = 2^{\mu},356$.

(3) En réalité, si l'on ramène toutes les expériences *à une même température*, il faut encore tenir compte de la petite différence qui existe entre la variation de l'indice de l'eau et celle de la solution en fonction de la température.

Si l'on fait cette correction, on voit que l'anomalie observée, au début des courbes donnant le pouvoir réfringent P ou la constante optique K du corps dissous en fonction de la concentration, disparaît presque complètement. C'est ce qu'indiquent les courbes II et V et le Tableau suivant donnant les pouvoirs réfringents de l'azotate d'ammonium dissous en fonction des concentrations C :



AzO^3AzH^4.

$$t' = 18°,66, \qquad \frac{n_0 - 1}{d_0} = 0,33364.$$

$\frac{N}{B}$ de cm³ de solution type à 206g,09 par litre.	t'.	t.	δ.	C.	Pouvoir réfringent corrigé.	Pouvoir réfringent non corrigé.
	°	°	div	g		
1	16,08	16,16	7,4	0,587	0,3364	0,3519
2	18	26	14,2	1,170	3375	3455
3	40	44	20,0	1,751	3357	3383
4	64	64	25,9	2,328	3348	3341
5	75	78	31,7	2,902	3320	3332
6	88	90	37,4	3,473	3294	3301
7	17,10	17,14	43,1	4,040	3279	3290
8	20	24	49,7	4,605	3295	3305
9	32	32	55,3	5,166	3296	3307
10	42	42	60,9	5,752	3288	3289
11	50	50	67,0	6,279	3294	3294
12	58	58	72,9	6,831	3291	3291
13	68	68	78,6	7,380	3288	3288
14	84	82	85,0	7,9[illegible]6	3301	3298
15	96	90	90,3	8,46[illegible]	3298	3290
16	18,00	96	95,9	9,009	3294	3288
17	10	18,02	102,7	9,546	3310	3301
18	16	10	108,6	10,080	3310	3304
19	24	20	114,4	10,611	3309	3305
20	32	26	120,0	11,140	3310	3304
22	42	36	131,5	12,188	3313	3308
24	46	44	142,6	13,225	3307	3305
26	56	50	153,3	14,250	3313	3308
28	66	60	164,6	15,265	3309	3304

Les différences de température entre les deux cuves ont varié, dans les diverses expériences, entre des limites de ± 0°,1 environ.

On s'explique bien ainsi que l'erreur due à la température n'ait plus d'influence sensible sur les solutions de concentration suffisamment élevée et que les résultats non corrigés puissent s'inverser, au début, suivant le sens de la différence de température.

Le Tableau suivant donne une idée des écarts qui existent entre les pouvoirs réfringents déduits des deux solutions extrêmes d'une même série de déterminations, si l'on applique ou non la correction :

	KCl pour 100.		AzO^3AzH^4. pour 100.		$(AzO^3)^2Mg$ pour 100.	
	I.	II.	I.	II.	I.	II.
Sans correction....	−6,7	−5,1	+6,1	−1,3	−4,6	+4,9
Avec correction....	−4,6	−1,5	+1,6	+1,3	+1,2	−2,8

Étant donnée la difficulté d'obtenir en valeur absolue une correction qui ne dépend que d'une différence de température de quelques centièmes de degré, on peut dire que les écarts, après correction, sont certainement de l'ordre de grandeur des erreurs expérimentales et ne présentent aucun caractère systématique.

Si l'on tient compte de cette action de la température, on arrive alors aux principaux résultats suivants : on peut représenter les indices des solutions très étendues en fonction de la concentration par une ligne droite, dans les limites des expériences. Cependant, si l'on compare ces résultats à ceux obtenus avec des solutions plus concentrées, on voit qu'on a en réalité des courbes très tendues au début, se raccordant plus ou moins bien aux autres et tournant leur convexité vers l'axe des abscisses ou des concentrations, comme je l'ai déjà indiqué.

Au contraire, le pouvoir réfringent spécifique ou la constante optique restent sensiblement constants, ainsi que le montrent les Tableaux suivants, ainsi d'ailleurs que les courbes II et V.

KCl : $t' = 17°,16$.		$(AzO^3)^2Mg$: $t' = 17°,52$.	
C.	Pouvoirs réfringents spécifiques.	C.	Pouvoirs réfringents spécifiques.
g 0,594	0,2535	g 0,553	0,2504
1,182	2550	1,104	2516
1,770	2572	1,649	2485
2,347	2564	2,193	2495
2,927	2560	2,733	2519
3,500	2573	3,271	2530
4,070	2583	3,806	2495
4,640	2565	4,337	2543
5,200	2600	5,394	2552
5,770	2622	6,434	2569
6,330	2611	7,506	2577
6,880	2594	8,485	2581
7,440	2624	9,494	2574
8,530	2640	10,49	2571
9,600	2649	11,47	2523
10,67	2631	12,15	2571
11,75	2630		
13,80	2654		
14,82	2657		

Les pouvoirs réfringents spécifiques des sels étudiés sont d'ailleurs résumés dans le Tableau suivant et comparés à ceux que j'avais déjà obtenus avec le réfractomètre de Féry :

Corps.	Pouvoirs réfringents spécifiques. — Réfractomètre interférentiel.	de Féry.	Différence pour 100.
KCl	0,2600 (19 exp.)	0,2544 (10 exp.)	+2,2
AzO^3AzH^4 (1)	0,3309 (24 exp.)	0,3214 (6 exp.)	+2,9
$(AzO^3)^2Mg$	0,2533 (16 exp.)	0,2449 (12 exp.)	+3,3

30. *Non-influence de l'ionisation sur le pouvoir réfringent moléculaire.* — Des résultats précédents on peut donc conclure que *l'ionisation ne paraît pas avoir d'influence sensible sur le*

(1) Une autre série tout à fait distincte a donné 0,3330, soit un écart de 0,6 pour 100.

pouvoir réfringent spécifique ou la constante optique et, par conséquent, sur le pouvoir réfringent moléculaire d'un corps dissous dans des solutions dont les concentrations sont supérieures à $0^g,5$ *par litre.*

D'ailleurs, on sait par les travaux de Le Blanc et Rohland, et de Baüer et Muller, qui ont complété les recherches de Gladstone, que, si l'on fait la différence des réfractions moléculaires d'un sel de sodium et de l'acide correspondant, on obtient un nombre plus petit pour les acides forts qui sont de bons électrolytes (acides minéraux) que pour les acides faibles (acides organiques) faiblement ionisés. Le Blanc et Rohland en ont conclu que l'*ion d'hydrogène* a un pouvoir réfringent moléculaire plus grand que l'*atome d'hydrogène.* Si tous les atomes d'hydrogène passaient à l'état d'ions, la différence entre la réfraction moléculaire de l'atome et de l'ion serait 2,2.

On admet évidemment dans cette manière de voir que le passage du radical acide à l'état d'anion n'a que peu d'influence sur les propriétés optiques.

Mais le passage d'atome à l'état d'ion peut se faire, d'après Arrhénius, par dilution de l'électrolyte et, si la supposition de Le Blanc et Rohland était vraie, on devrait trouver la différence 2,2 entre le pouvoir réfringent moléculaire d'un électrolyte en solution très concentrée et en solution diluée. Or les nombres suivants, empruntés tant à mes expériences qu'à celles d'autres auteurs, montrent qu'il n'en est rien et que la variation entre les valeurs extrêmes est bien inférieure à ce chiffre :

SO^4H^2.............	$p = 95,38$	$K_M 10^3 = 22,5$	écart 0,8
	$p = 3,41$	» $= 23,3$	
AzO^3H...........	$p = 99,87$	$K_M 10^3 = 16,4$	écart 0,9
	$p = 5,21$	» $= 17,3$	
HCl..............	$p = 35,58$	$K_M 10^3 = 14,2$	écart 0,3
	$p = 4,13$	» $= 14,5$	
HI...............	$p = 65,3$	$K_M 10^3 = 32,2$	écart 0,3
	$p = 6,56$	» $= 32,5$	

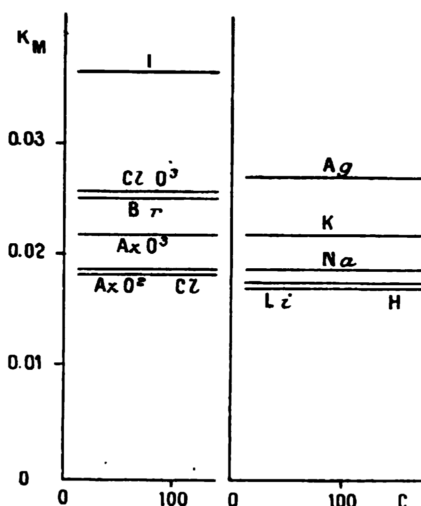
D'ailleurs il est possible qu'une part de cette variation assez faible vienne de l'anion. L'hypothèse de Le Blanc et Rohland ne paraît donc pas exacte, et nous trouvons ainsi une nouvelle démons-

tration expérimentale de ce fait que l'ionisation a peu d'influence sur K_M, donc sur la constante optique K.

Zecchini a encore confirmé récemment cette conclusion en montrant que, dans les solutions de bases, il est optiquement indifférent que le radical (OH) soit ou non à l'état d'ion.

31. *Relation entre le pouvoir réfringent moléculaire et le poids moléculaire des différents corps.* — Le pouvoir réfringent moléculaire n'est pas proportionnel au poids moléculaire ; le quotient $\frac{K_M}{M}$ diminue quand M augmente (en ne tenant pas compte des sels ammoniacaux). La figure 12 montre, dans le cas des corps

Fig. 12.



envisagés dans les figures 5 et 6, que ces corps se disposent par ordre de poids moléculaire.

En laissant de côté les sels ammoniacaux qui font exception, j'ai indiqué une relation entre le pouvoir réfringent moléculaire et le poids moléculaire : $K_M = a\sqrt{M}$ (1), a désignant une constante pour les différents sels. Mais il ne faut considérer cette relation que comme une première approximation, assez grossière, de la loi

(1) Gladstone a considéré, pour les éléments, la quantité équivalente $K\sqrt{M}$.

inconnue qui lie ces deux grandeurs. On peut en juger par le Tableau suivant qui donne les valeurs de a pour quelques azotates, chlorures, sulfates. Les azotates paraissent le mieux s'adapter à cette relation :

M'.	AzO^3M'.	ClM'.	$SO^4M'^2$.	M''.	$(AzO^3)^2M''$.	Cl^2M''.	SO^4M''
H.....	0,0022	0,0024	0,0023	Mg....	0,0030	0,0029	0,0021
Li.....	22	23	23	Cu....	29	29	23
Na....	21	21	22	Zn....	29	27	22
K......	22	22	25	Sr.....	28	27	»
Rb....	»	20	24	Ba....	28	27	»
Ag....	21	»	»	Pb....	29	»	»
Tl.....	»	»	25				

En première approximation, le quotient du pouvoir réfringent moléculaire par la racine carrée du poids moléculaire est donc à peu près constant (1).

(1) Le pouvoir réfringent moléculaire n'est donc pas, comme l'a indiqué Doumer, le même pour les sels de même valence ; ce qui est conforme aux résultats de Wegner. A signaler également le travail de Traube sur le *stère* de réfraction, c'est-à-dire la quantité

$$\frac{K_M}{n} \quad \text{ou} \quad \frac{R_M}{n},$$

n étant la somme des valences, qui serait comprise pour tous les produits non polymérisés entre 0,78 et 0,80.



CHAPITRE IV.

ÉTUDE DE LA RÉFRACTION DES SOLUTIONS ET DES MÉLANGES NON UNIQUEMENT AQUEUX.

§ I. — SOLUTIONS NON UNIQUEMENT AQUEUSES.

32. *Solutions complexes définies.* — Si l'ionisation agit peu sur la constante optique du corps dissous dans l'eau, il y a lieu de penser qu'elle aura encore moins d'importance dans des liquides à pouvoir ionisant moindre, et l'on devra trouver alors très sensiblement le même résultat pour tous les solvants.

Il est assez difficile d'opérer avec des corps parfaitement secs ou des solvants bien anhydres.

En réalité, si l'on ne prend pas de précautions suffisantes, la dissolution d'un corps dans un solvant unique pourra renfermer un autre liquide qui sera l'eau.

Il était donc logique de faire d'abord des expériences avec des solutions complexes bien définies ; en procédant ainsi, il devenait possible d'aborder plus rigoureusement l'étude des dissolutions dans un seul solvant autre que l'eau. On savait, en effet, quelle était l'influence d'un solvant autre que celui qu'on voulait étudier et quelle correction il fallait au besoin apporter aux déterminations expérimentales.

Si l'on dissout un corps déterminé en présence de deux solvants bien définis, il est facile de calculer la part due au corps dissous dans l'action de la dissolution d'indice n sur la propagation de la lumière. On a, en effet

$$n - 1 = n_e - 1 + n_{e'} - 1 + n_s - 1, \qquad (1)$$

n_e et $n_{e'}$ étant les indices des solvants dans la dissolution en

tenant compte de leur état de dilution, par exemple d'après la loi de Gladstone.

Si K_1, K'_1, K', K'' sont les constantes optiques du corps dissous, des deux solvants et de la solution, on a alors

$$n - 1 = \frac{n_1 - 1}{d_1} \frac{[100 - (p + p')]D}{100} + \frac{n'_1 - 1}{d'_1} \frac{p'}{100} D + 10 K_1 p D$$

ou

$$(2) \quad 100 \frac{n - 1}{D} = 100 K'' = 1000 \left\{ K'_1 [100 - (p + p')] + K' p' + K_1 p \right\}.$$

Dans cette formule, p et p' sont les poids de sel pour 100 et de solvant d'indice n'_1 et de densité d'_1 ; n_1 et d_1 désignent l'indice et la densité de l'autre solvant : enfin, n et D sont l'indice et la densité de la dissolution [1].

Ceci n'est qu'une application particulière de la généralisation suivante, que j'ai précédemment donnée à l'hypothèse énoncée dans le cas d'un seul corps dissous et d'un seul solvant (extension de la loi de Gladstone aux mélanges) :

Quand dans une solution on a plusieurs corps en présence incapables de réagir chimiquement l'un sur l'autre, l'influence exercée par la solution sur la propagation de la lumière est sensiblement égale à la somme des actions exercées par chacun des corps qui la constituent.

En remplaçant dans la formule (1) n_e et $n_{e'}$ par leurs valeurs, on aura

$$\begin{aligned} \Delta = n_s - 1 &= n - n_e - n'_e \\ &= (n - 1) - (n_1 - 1) \frac{100 - (p + p')}{100} \frac{D}{d_1} - (n'_1 - 1) \frac{p'}{100} \frac{D}{d'_1}. \end{aligned}$$

On pourra également calculer la valeur de $K = \frac{\Delta}{C}$; C, concentration $= 10 p D^g$ par litre.

Voici quelques résultats. Dans les Tableaux qui suivent on indiquera toujours, pour qu'on puisse les comparer, les valeurs de K obtenues comme nous l'avons vu ci-dessus (K_1), et les valeurs de K déduites de l'étude du corps pur ou de sa solution aqueuse (K_λ).

---

[1] On a, en effet,

$$n_e = 1 + (n_1 - 1) \frac{100 - (p + p')}{100} \frac{D}{d_1}, \qquad n'_e = 1 + (n'_1 - 1) \frac{p'}{100} \frac{D}{d_1}.$$

Glycérine dans l'éther et l'acide acétique.

Éther.	Acide acétique.	Glycérine.	n_D à 22°,5.	$D_{\frac{22°,5}{4}}$.	C.	Δ.	$K_1.10^6$.	$K_A.10^6$.
100	0	0	1,3500	0,7106				
0	100	0	1,3721	1,0502				
0	0	100	1,4720	1,2572				375
37,66	55,66	6,68	1,3736	0,9165	61,22	0,0232	378	

$CuCl^2$ *dans l'alcool et le toluol* (1).

Alcool.	Toluol.	$CuCl^2$.	n_D à 16°.	$D_{\frac{16}{4}}$.	C.	Δ.	$K_1.10^6$.	$K_A.10^6$.
100	0	0	1,3629	0,7941				
0	100	0	1,4976	0,8684				
0	0	100						247
79,64	14,56	5,80	1,3926	0,8511	49,36	0,0119	241 } 243	
47,28	49,28	3,44	1,4346	0,8576	29,5	0,0072	244 }	

L'un des solvants peut être *l'eau* :

HCl *dans l'alcool et l'eau.*

					$K_1.10^6$.		$K_A.10^6$.	
HCl.	H^2O.	Alcool.	n_D à 15°.	$D_{\frac{15}{15}}$.	HCl.	Alcool.	HCl.	Alcool.
19,42	80,58	0	1,3785	1,0974			393	
15,64	64,91	19,45	1,3796	1,0355	392	456		
11,25	46,69	42,06	1,3810	0,9728	393	456		
6,11	25,36	68,53	1,3776	0,8964	400	456		
0	0	100	1,3630	0,7965				456

AzH^4Cl *dans divers solvants.*

t.	AzH^4Cl.	H^2O.	Alcool.	Glycérine.	n_D.	D.	C.	Δ.	$K_1.10^6$.	$K_A.10^6$.
16°,0	24,02	75,98			1,3789	1,0686	256,69	0,1080		421
16,0	20,98	66,11	12,91		1,3814	1,0364	217,44	0,0916	421	
17,5	11,31	35,79		52,90	1,4272	1,1691	132,23	0,0559	423	

$MgCl^2$ *dans l'eau et l'alcool.*

t.	$MgCl^2$.	H^2O.	Alcool.	n_D.	D_1.	C.	Δ.	$K_1.10^6$.	$K_A.10^6$.
17°,5	10,26	11,66	78,08	1,3886	0,9112	93,36	0,0291	311	305

(1) $CuCl^2$ est insoluble dans le toluène seul.

On peut considérer encore que l'eau est introduite non pas libre, mais combinée; les Tableaux suivants se rapportent à $MgCl^2, 6H^2O$, sel qu'on peut très bien dessécher et qu'on a dissous dans les alcools éthylique et isoamylique.

$MgCl^2, 6H^2O$ *dans l'alcool éthylique.* $t = 15°,5$.

$MgCl^2$.	H^2O.	Alcool.	r_D.	D.	C.	Δ.	$K_1.10^6$.		$K_A.10^6$.
9,07	10,31	80,62	1,3872	0,9007	81,69	0,0251	307		
7,00	7,95	85,05	1,3818	0,8757	61,30	189	308	306	305
4,79	5,45	89,76	1,3763	0,8508	40,75	126	309		
2,47	2,81	94,72	1,3695	0,8238	20,35	60	300		
0	0	100	1,3629	0,7953					

$MgCl^2, 6H^2O$ *dans l'alcool isoamylique.* $t = 14°$.

$MgCl^2$.	H^2O.	Alcool.	n_D.	D.	C.	Δ.	$K_1.10^6$.		$K_A.10^6$.
4,08	4,64	91,28	1,4164	0,8579	35,00	0,0108	308		
3,10	3,53	93,37	1,4147	0,8478	26,28	80	304	303	305
2,09	2,37	95,54	1,4133	0,8384	17,52	54	308		
1,05 (1)	1,20	97,75	1,4119	0,8292	8,71	25	290		
0	0	100	1,4105	0,8199					

Enfin, il est possible d'avoir des solutions encore plus complexes :

Glycérine.	H^2O.	Alcool.	AzH^4Cl.	$MgCl^2$.	t.	n_D.	D.	C.	Δ.	$K_1.10^6$.	$K_A.10^6$
	70,93	6,13	22,13	0,81	16°	1,3812	1,0576	234,05	0,0984	420	422
40,14	27,51	23,65	8,70		17°,5	1,4145	1,0709	93,17	0,0394	423	

Il résulte de toutes ces expériences que, *lorsqu'on a une précision suffisante sur la concentration du corps dissous, la constante optique est sensiblement la même quels que soient le solvant ou le nombre de solvants considérés.*

33. *Solutions simples de corps dans un solvant autre que l'eau.* — Après la conclusion précédente, il était bien évident que, si une solution plus simple ne donnait pas de bons résultats, c'est qu'on voulait la traiter comme telle alors qu'elle était complexe; cette complexité était due à l'eau contenue dans les corps en proportion variable, quoique toujours assez faible.

(1) La précision sur la concentration étant faible, la valeur de K_1 ne sera pas connue avec une grande certitude. J'ai donné ce résultat pour qu'on s'en rende compte.

J'ai cherché alors à opérer avec assez de soin et de rapidité pour éviter l'influence de l'hydratation et n'avoir en présence que le sel et le solvant. Ce sont ces expériences que je vais décrire; je montrerai plus tard ce qui arrive lorsqu'on ne prend pas assez de précautions.

Le sel pur ([1]), aussi sec qu'il est possible de l'avoir, est dissous sans aucun transvasement dans le vase fermé à l'émeri qui le contient; le solvant employé est lui-même aussi anhydre que possible. Quand le corps est partiellement dissous, on fait passer la portion dissoute dans un flacon soigneusement bouché à l'émeri et l'on recommence plusieurs fois les mêmes opérations jusqu'à complète dissolution. On filtre, s'il y a lieu, rapidement à l'abri de l'air humide. La dissolution prête, on la titre chimiquement sur une certaine quantité pesée en fiole bouchée. On sacrifie un peu ainsi à la précision, mais c'est le seul moyen d'expérimenter avec des sels même légèrement déliquescents dont on ne pourrait connaître le poids exactement par pesée directe. D'ailleurs certains sels, même bien purs, donnent par leur dissolution un louche ou une précipitation; il faut donc filtrer et la pesée directe ne signifierait rien.

J'ai rassemblé dans les Tableaux qui suivent le résultat de mes expériences :

p.	D_1 ([2]).	n_D.	C_1.	Δ_1.	$K_1.10^6$.
		LiCl dans l'alcool méthylique.		$t = 14°,5$.	
17,49	0,9288	1,3741	162,30	0,0564	348
13,11	0,8933	1,3626	117,00	408	349
9,41	0,8655	1,3536	81,37	285	349
5,12	0,8348	1,3434	42,70	150	351
0	0,7976	1,3307			
		LiCl dans l'alcool éthylique.		$t = 14°,5$.	
10,04	0,8693	1,3864	87,19	0,0299	343
7,69	0,8502	1,3807	65,32	229	350
5,24	0,8340	1,3757	43,66	154	352
2,68	0,8161	1,3698	21,85	77	352
0	0,7966	1,3632			

([1]) Ce sel est pris à l'état fondu chaque fois qu'on le peut; il est parfois repurifié par dissolution dans le solvant et cristallisation.

([2]) Je rappelle que $D_1 = D - a : d_1 - a$ et avec une précision souvent suffisante $D : d_1$, $a = 0,00129$.

p.	D_1.	n_D.	C_1.	Δ_1.	$K_1.10^6$.
$CuCl^2$ *dans l'alcool éthylique.*				$t = 14°,5$.	
7,84	0,8591	1,3781	67,31	0,0169	251
6,00	0,8440	1,3745	50,61	125	247
4,06	0,8287	1,3712	33,64	85	253
2,07	0,8135	1,3678	16,83	43	255
0	0,7985	1,3643			
$MgCl^2$ *dans l'alcool éthylique.*				$t = 22°,5$.	
5,24	0,8395	1,3752	43,89	0,0129	296
2,70	0,8157	1,3679	21,96	65	296
0	0,7915	1,3605			
$CaCl^2$ *dans l'alcool éthylique.*				$t = 22°$.	
17,50	0,9264	1,3957	161,76	0,0473	292
14,42	0,8984	1,3890	129,26	385	298
11,15	0,8730	1,3825	97,13	289	297
9,44	0,8604	1,3791	81,04	239	295
7,68	0,8474	1,3756	64,94	189	291
3,97	0,8190	1,3682	32,44	96	296
0	0,7903	1,3603			
$ZnCl^2$ *dans l'éther éthylique.*				$t = 22°$ (1).	
22,02	0,8964	1,3880	196,95	0,0439	223
17,40	0,8475	1,3774	147,15	327	222
12,26	0,8045	1,3693	98,60	217	220
5,53	0,7521	1,3592	41,50	93	224
0	0,7132	1,3512			
$SnCl^2$ *dans l'alcool éthylique.*				$t = 16°$.	
16,10	0,8956	1,3834	144,03	0,0405	281
8,53	0,8455	1,3731	72,04	201	279
0	0,7951	1,3629			
AzH^4Cl *dans la glycérine.*				$t = 18°$.	
6,75	1,2708	1,4788	85,66	0,0356	416
2,73	1,2670	1,4755	34,53	145	420
0	1,2646	1,4730			

(1) Cette expérience a dû être recommencée plusieurs fois avant de donner quelque certitude. Il y a de nombreuses causes d'erreur : acidité du sel même pur, déliquescence très grande, variation notable de l'indice avec la température, évaporation rapide.

En résumé, on a (pour $10^6 K_1$ moyen) :

	LiCl.		$CuCl^2$.	$MgCl^2$.	$CaCl^2$.	$ZnCl^2$.	$SnCl^4$.	AzH^4Cl.
Solutions aqueuses..........	350		247	305	291	230	279	423
» précédentes.......	349	349	252	296	295	222	280	418

Le Blanc et Rohland et Gladstone et Hibbert ont déjà fait des déterminations identiques, et leurs résultats joints aux miens permettent de dire qu'*il y a peu de différence entre la constante optique* K_1 *du corps dissous dans l'eau ou dans un autre solvant.* F. Röhrs trouve cependant que le pouvoir réfringent dépend de la concentration; mais il a étudié des solutions où l'influence de la combinaison entre le solvant et le corps dissous paraît, sinon importante, du moins non négligeable (*voir* plus loin, pour cette influence).

Bien entendu, il faudrait encore de nombreuses déterminations pour savoir si la loi est vraiment générale. Le degré d'approximation de cette loi ressort de l'examen du Tableau suivant dans lequel j'ai rassemblé les résultats pour LiCl, d'après divers auteurs, pour des cencentrations comparables :

1° LiCl *dans l'eau.*

Gladstone et Hibbert.

p.	$K.10^6$.
43,4	341
24,1	348
13,1	348
10,59	353
6,77	350
5,10	355

Walter.

p.	$K.10^6$.
33,0	343
20,3	347
8,76	346
4,20	345

Chéneveau.

p.	$K.10^6$.
1re *Série.*	
43,44	340
30,31	347
2e *Série.*	
32,16	346
25,15	347
17,52	349
9,17	347
3e *Série.*	
16,12	348
13,10	350
9,99	351
8,39	351
6,77	351
3,44	352

Beer et Kremers.

p.	$K.10^6$.
40,09	342
24,53	347

Conroy.

p.	$K.10^6$.
4,15	349
2,10	348

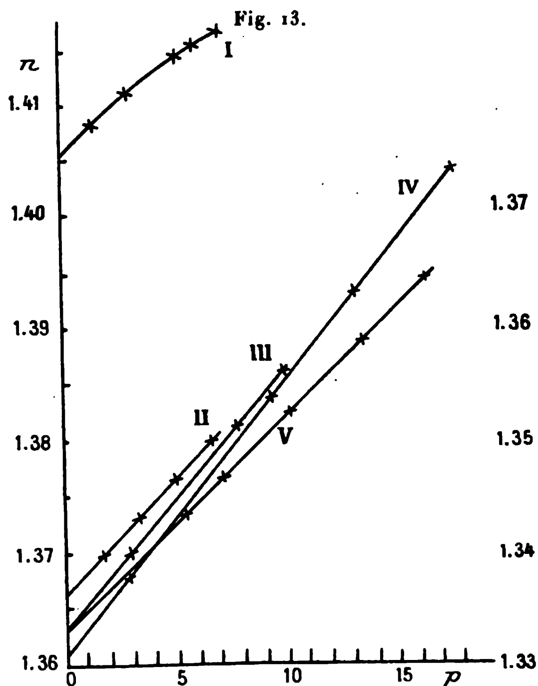
Dijken.

p.	$K.10^6$.
1,05	346
0,26	344

2° LiCl *dans quelques alcools.*

Chéneveau.		Gladstone et Hibbert.		Andrews et Ende.	
p.	$K.10^6$.	p.	$K.10^6$.	p.	$K.10^6$.
CH^4O.		C^2H^6O.		$C^5H^{12}O$.	
		1re *Série*.			
17,49	348	19,44	344	6,46	359
13,11	349	11,76	350	5,71	353
9,41	349	2e *Série*.		5,05	352
5,12	351	13,7	351	3,40	351
C^2H^6O.		10,7	350	2,57	354
10,04	343	8,1	353		
7,69	350	3e *Série*.			
5,24	352	14,2	352		
2,68	352	11,56	356		
		9,17	356		
		C^3H^8O.			
		11,29	345		

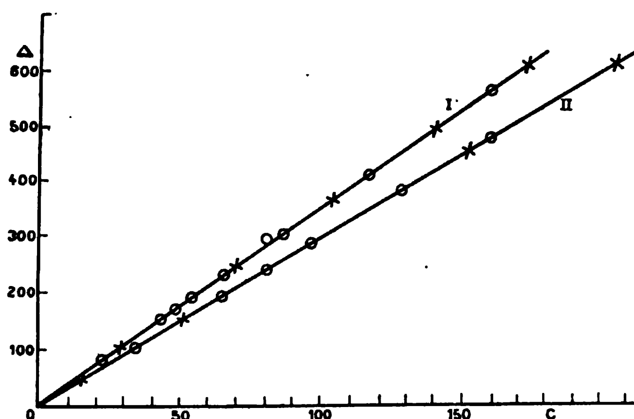
Fig. 13.



J'ai représenté, figure 13, la variation de n en fonction de p pour LiCl dans les solvants qui suivent : alcool amylique (courbe I); alcool à 86 pour 100 (II); alcool éthylique (III); alcool méthylique (IV); eau (V).

La figure 14 résume les résultats du Tableau précédent d'une manière plus saisissante encore. Elle permet de juger, d'un seul

Fig. 14.



coup d'œil, l'exactitude de la relation $\Delta = KC$ pour le chlorure de lithium dissous dans l'alcool (points marqués ⊙) ou dans l'eau (points marqués ×) (courbe I). La courbe II se rapporte, d'une manière identique, au chlorure de calcium.

34. *Exceptions.* — Si l'on regarde avec attention les résultats de Le Blanc ou de Gladstone, on remarque cependant des exceptions à la loi approchée précédente. Par exemple, l'acétone paraît donner des résultats plus élevés que les autres solvants. Or ce corps présente fréquemment, dans la dissolution de corps organiques, une action de même sens. Il en est de même de l'acide chlorhydrique dissous.

J'ai repris l'étude de la dissolution de quelques corps, par exemple $HgCl^2$ dans l'acétone ou dans une solution d'HCl, et je suis arrivé à cette conclusion que les résultats des auteurs précités sont exacts.

$HgCl^2$ *dans l'acétone.*

t.	p.	D_1.	n_D.	C_1.	Δ_1.	$K_1.10^6$.	$K_A.10^6$.
18°	36,46	1,1712	1,3996	426,40	0,0647	151	142
»	15,31	0,9237	1,3735	141,16	215	152	
»	9,91	0,8763	1,3682	86,57	133	153	
»	0	0,8000	1,3600				

$HgCl^2$ *dans des solutions de* HCl *à* 3,5 *pour* 100.

t.	p.	D_1.	n_D.	C_1.	Δ_1.	$K_1.10^6$.	$K_A.10^6$.
18	0	1,0167	1,3408				142
22	0	1,0157	1,3405				
»	3,50	1,0460	1,3441	36,53	0,0061	167	
18	7,46	1,0808	1,3482	80,50	129	160	
»	13,22	1,1400	1,3545	150,71	229	152	
»	20,16	1,2175	1,3627	245,11	369	150	
»	23,30 (saturée)	1,2590	1,3661	292,95	424	144	

$HgCl^2$ *dans des solutions de* HCl *à* 19,42 *pour* 100.

t.	p.	D_1.	n_D.	C_1.	Δ_1.	$K_1.10^6$.	$K_A.10^6$.
15	0	1,0975	1,3785				
»	5,31	1,1466	1,3840	60,83	0,0096	158	142
»	9,09	1,1836	1,3883	107,51	172	160	
16	0	1,0967	1,3784				
»	13,73	1,2300	1,3934	168,69	0,0273	162	
»	22,30	1,3341	1,4055	297,17	478	161	
»	26,56	1,3914	1,4118	369,16	592	160	
18	0	1,0958	1,3780				
»	28,91	1,4254	1,4154	411,59	0,0659	160	

Pour expliquer ces exceptions, on peut supposer : 1° la pureté du solvant ou du corps dissous insuffisante; 2° la combinaison ou une action chimique dans la solution. Je vais dire un mot de ces deux hypothèses.

35. *Influence de la pureté du solvant ou du corps dissous.* — Si le solvant ou le corps dissous contiennent une impureté, de l'eau par exemple, en quantité minime, on peut connaître la *quantité totale d'eau* contenue dans la solution et éliminer son action optique.

Soit p le poids de sel pour 100^g de solution; la constante optique réelle y est inconnue : le calcul, d'après l'expérience, n'a donné qu'une valeur de K_1 différente de celle obtenue dans d'autres sol-

vants et c'est la preuve d'une anomalie; soient K'', K', K'_1 les constantes optiques de la solution, du solvant et de l'eau qu'on suppose exister et dont les quantités sont 100, $100-(p+x)$ et x.

D'après la formule (2) vue précédemment, on peut écrire

$$xK'_1+py+[100-(p+x)]K'=100K'',$$

$$(3) \qquad x(K'_1-K')+py=100(K''-K')+pK'=A.$$

Avec le solvant aussi pur que possible, on dilue dans une proportion connue P^{g} de solvant pour P'^{g} de la première solution; on a alors

$$x\frac{P'}{P+P'}K'_1+\frac{pP'}{P+P'}y+\left\{\frac{[100-(p+x)]P'}{P+P'}+P\right\}K'=100K''_1,$$

K''_1 étant la constante optique de la solution dérivée, ou

$$(4) \qquad xP'(K''-K')+pP'y=B.$$

De ces deux équations (3) et (4) en x et y on tire la quantité d'eau x et, en éliminant l'influence optique xK'_1 de cette eau, on doit trouver pour y une valeur voisine de la constante optique K_1 du corps dissous, si l'eau seule gênait.

Remarque. — On peut ajouter une dissolution du solvant pur dans l'eau et calculer la proportion a du solvant pur pour 100 en fonction de la constante K''_2 de cette dissolution par la relation

$$aK'+(100-a)K'_1=100K''_2.$$

La formule (2) pour la solution dérivée devient alors

$$x\frac{P'}{P+P'}K'_1+\left(P-\frac{aP}{P+P'}\right)K'_1+\frac{pP'y}{P+P'}$$
$$+\left\{\frac{[100-(p+x)]P'}{P+P'}+\frac{Pa}{100}\right\}K'=100K''_1.$$

Il est plus simple, comme je l'ai fait, d'admettre que K_1 (corps dissous) a bien la même valeur dans la solution complexe que dans une solution simple, aqueuse ou non; connaissant $y=K_1$, on connaîtra la quantité d'eau x. Si cette quantité d'eau est bien la cause du changement de K_1, on devra, dans des solutions dérivées de la dissolution initiale, trouver la même valeur de K_1 pour

le sel dissous si l'on élimine l'influence optique de l'eau, la quantité d'eau contenue dans chaque solution pouvant être facilement connue, puisqu'elle dépend de la quantité x déterminée.

Par exemple, j'ai fait dans l'alcool éthylique contenant plus ou moins d'eau des dissolutions de sels sans prendre beaucoup de précaution, de sorte que ces sels contenaient aussi fort probablement une teneur variable et inconnue d'eau. Néanmoins l'impureté n'étant que l'eau, j'ai pu corriger son action optique et j'ai alors trouvé que les valeurs de K_1 étaient sensiblement les mêmes pour toutes ces solutions.

J'ai considéré l'eau comme impureté. Il en sera nécessairement de même si la solution contient tout autre corps étranger dont l'analyse chimique aura pu exactement fixer la nature.

							$K_1 . 10^6$	
LiCl.	H^2O.	Alcool pur.	n_D à 14°,5.	$D_{\frac{14°,5}{4}}$.	C.	Δ corrigé.	admis.	trouvé.
6,16	9,42	84,42	1,3790	0,8662	»	»	350	»
4,67	10,51	84,82	1,3759	0,8583	40,08	0,0138	»	344
3,14	11,63	85,23	1,3730	0,8504	26,70	0,0095	»	355
1,71	12,77	85,52	1,3696	0,8426	14,41	0,0051	»	354
Alcool à 86 pour 100 employé			1,3666	0,8347	»	»	»	»

							$K_1 . 10^6$	
$MgCl^2$.	H^2O.	Alcool pur.	n_D à 13°.	$D_{\frac{13°}{4}}$.	C.	Δ corrigé.	admis.	trouvé.
9,05	2,75	88,20	1,3889	0,8853	»	»	305	»
6,95	2,13	90,92	1,3827	0,8636	60,02	0,0182	»	308
4,76	1,45	93,79	1,3767	0,8424	40,10	123	»	307
2,44	0,75	96,81	1,3706	0,8206	20,02	62	»	310

36. *Influence de la combinaison.* — Si, malgré la correction indiquée au numéro précédent, la valeur de K_1 est encore discordante, il est alors probable qu'une action chimique intervient au sein de la dissolution entre le solvant et le corps dissous.

Féry puis Verschaffelt ont déjà montré que tout écart à la loi des mélanges, considérée sans contraction de volume, indiquait une réaction chimique dans la solution. Cornec vient d'apporter une contribution importante à cette question.

Au lieu d'une droite, on a, par exemple, dans le cas d'un acide A et d'une base B monovalents, deux droites qui se coupent au point où se forme le composé AB. Il y a également, avec la for-

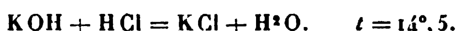
mule des solutions, écart entre l'expérience et le calcul; le coefficient de contraction du volume n'est plus comparable à la variation de l'indice.

Je vais considérer des solutions dans lesquelles il se produit une combinaison chimique bien définie. Je vais montrer que la caractéristique de cette combinaison est de donner à la quantité K, calculée par la méthode générale, pour l'un quelconque des corps agissants, une valeur qui n'est plus constante si la concentration par rapport au corps considéré vient à changer. Cette variation de K ne sera manifeste qu'en tenant compte des concentrations et des constantes optiques des *produits initiaux*.

Au contraire, si l'on connaît la réaction, on peut calculer la *composition finale* et alors la valeur de K calculée pour un corps quelconque, en éliminant l'influence optique de tous les autres, ne variera plus en passant d'une solution à l'autre et sera bien identique à la constante optique du corps; c'est ce qu'indiquent les résultats inscrits dans la seconde partie de chacun des Tableaux suivants alors que la première partie des Tableaux montre la variation de K.

A. J'ai envisagé deux réactions simples :

1° *Sans précipitation :*



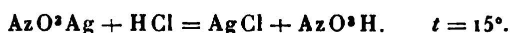
$$KOH + HCl = KCl + H^2O. \qquad t = 14°,5.$$

	Volumes.						K.10⁶.	
	KOH 17,78 p. 100.	HCl 19,42 p. 100.	pKOH.	pHCl.	D_1.	n_D.	HCl.	KOH.
	0	10	»	100	1,0980	1,3790	393	»
1....	2,5	7,5	26,21	73,79	1,0987	1,3684	375	»
2....	5,0	5,0	51,59	48,41	1,0994	1,3580	352	»
3....	7,5	2,5	76,17	23,83	1,1257	1,3589	330	»
	10	0	100	»	1,1700	1,3678	»	226

Composition finale.

	KOH.	HCl.	KCl.	H²O.	K.10⁶. (HCl).	(KCl).	(KOH).
1...........	»	11,29	6,20	82,51	396	251	»
2...........	»	3,42	12,20	84,38	396	253	»
3...........	6,43	»	9,45	84,12	»	250	224

2° *Avec précipitation :*



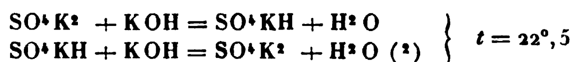
$AzO^3Ag + HCl = AgCl + AzO^3H. \quad t = 15°.$

	Volumes.						K. 10^6.	
	AzO^3Ag 18,40 p. 100.	HCl 19,42 p. 100.	$p AzO^3Ag$.	$p HCl$.	D_1.	n_D.	(HCl).	
1......	2,5	7,5	26,37	73,63	1,0800	1,3680	**443**	
2......	5,0	5,0	51,79	48,21	1,0620	1,3567	**336**	
3......	7,5	2,5	76,32	23,68	1,0413	1,3445	**326**	
	10,0	0	100	0	1,1789	1,3551	»	

Composition finale (AgCl enlevé).

	HCl.	H^2O.	AzO^3H.	K. 10^6. (HCl).	K. 10^6. (AzO^3H).
1.........	13,82	84,30	1,88	**396**	290 (¹)
2.........	7,95	88,21	3,84	**394**	**280**
3.........	1,80	92,30	5,90	385	**275**

B. J'ai envisagé également le cas de corps qui peuvent se combiner en donnant deux composés :



$$\left.\begin{array}{l} SO^4K^2 + KOH = SO^4KH + H^2O \\ SO^4KH + KOH = SO^4K^2 + H^2O \ (^2) \end{array}\right\} t = 22°,5$$

	Volumes.				K. 10^6.	
	SO^4H^2 26,02 p. 100.	KOH 11,55 p. 100.	n_D.	D_1.	(SO^4H^2).	(KOH).
	10	0	1,3638	1,1874	232	»
1.....	8	2	1,3584	1,1632	227	166
2.....	6	4	1,3529	1,1375	221	185
3.....	4	6	1,3483	1,1153	207	190
4.....	2	8	1,3473	1,0927	219	224
	0	10	1,3542	1,1035	»	234

(¹) On remarquera que les nombres s'écartant le plus de la moyenne correspondent aux plus faibles concentrations.

(²) La saturation correspondait à une solution de SO^4K^2 de 10 pour 100 d'indice 1,3452, le même d'ailleurs qu'indiquait la courbe tracée avec les chiffres du Tableau.

Compositions finales.

	H^2O.	SO^4KH.	KOH.	SO^4H^2.	K.10^6 (SO^4KH).
1..........	77,43	5,29	»	17,28	199
2..........	81,06	10,73	»	8,21	200
3..........	84,23	15,08	0,69	»	202

	SO^4K^2.	KOH.	H^2O.	K.10^6 (SO^4K^2).
4............	8,03	2,87	89,10	186

Les mêmes considérations sont donc vraies ici encore, qu'il se forme SO^4KH ou SO^4K^2. Dans le cas du bisulfate, la valeur de K.10^6 est à peu près constante quelle que soit la concentration. Si elle changeait avec la dilution, cette variation serait l'indice d'une dissociation chimique.

Quand on considère des solutions de bisulfate de potassium dont la concentration diminue, la constante optique du bisulfate diminue et paraît tendre vers une limite K.$10^6 = 207$ qui correspond à un mélange de SO^4H^2 et de SO^4K^2. Exemple :

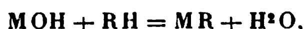
p.	C_t.	D_t.	*n*.	Δ_t.	$K_t.10^6$.
26,74	316,70	1,1845	1,3575	0,0685	217
22,08	253,46	1,1500	1,3533	0,0548	216
11,80	126,85	1,0770	1,3433	0,0269	212
5,57	57,74	1,0387	1,3388	0,0121	209

On peut donc admettre que l'eau dissocie la combinaison chimique peu stable formée entre l'acide et la base, c'est-à-dire que dans des solutions étendues on n'a plus une *combinaison* mais un *mélange de* SO^4H^2 *et* SO^4K^2, ces deux corps étant dans ces conditions sans action chimique l'un sur l'autre (¹). Quand on se rapproche de cet état de mélange, la constante K.10^6 se rapproche de la valeur 207. Cette dissociation de bisulfates a été déjà mise en évidence par M. Bouty dans des solutions très diluées, à l'aide des conductibilités électriques de ces solutions.

Si les lois d'additivité ne sont certes pas rigoureuses, elles ne peuvent en tous cas s'étendre aux équations des réactions chi-

(¹) On peut supposer, par analogie, que, si des hydrates peuvent se former dans les solutions aqueuses, ils y sont certainement dissociés dans les solutions étendues.

miques ; on peut donc encore mettre en évidence l'influence de la combinaison chimique dans la solution en utilisant les pouvoirs réfringents moléculaires. Si l'on a une réaction chimique de la forme



$$MOH + RH = MR + H^2O,$$

M représentant un métal et R un radical acide, il y aura combinaison chimique si la somme des pouvoirs réfringents moléculaires des corps qui se combinent est différente de la somme des pouvoirs réfringents des corps formés après la combinaison. Par exemple :

$$KOH + HCl = KCl + H^2O \ldots\ldots \quad \underbrace{0,0129 + 0,0144}_{0,0273} \neq \underbrace{0,0189 + 0,0060}_{0,0249}$$

$$KOH + SO^4H^2 = SO^4KH + H^2O \ldots\ldots \quad \underbrace{0,0129 + 0,0232}_{0,0361} \neq \underbrace{0,0272 + 0,0060}_{0,0332}$$

$$2KOH + SO^4H^2 = SO^4K^2 + 2H^2O \ldots\ldots \quad \underbrace{0,0258 + 0,0232}_{0,0490} \neq \underbrace{0,0330 + 0,0120}_{0,0450}$$

Pour expliquer la différence entre la somme des pouvoirs réfringents moléculaires des corps entrant dans le premier membre d'une équation chimique et ceux qui se trouvent dans le second, on peut, de plus, faire cette hypothèse que les coefficients K n'ont pas la même valeur pour les divers ions suivant le groupe auquel ces ions sont liés et, sans doute aussi, suivant le mode de liaison.

Par exemple, le radical SO^4 n'aurait pas la même valeur optique dans SO^4H^2 et SO^4K^2 ni dans SO^4KH. Dans ce dernier cas le radical véritable serait constitué par SO^4H, comme on l'admet en Électrochimie.

En résumé, il y a lieu de penser que, *puisque l'ionisation a peu d'influence sur les corps dissous, l'anomalie optique sera, en l'absence d'impureté, l'indice d'une modification chimique au sein de la dissolution*. Ce procédé d'investigation permettra, sans doute, d'indiquer, *dans la solution même*, la formation d'un composé.

§ II. — Applications.

37. *Titrage de l'eau contenue dans un sel cristallisé ou dans une solution.* — Soit un sel cristallisant avec *n* molécules

d'eau. Prenons un poids p de ce sel et dissolvons-le, par exemple dans l'alcool, ou, s'il y est insoluble, dans un mélange d'eau et d'alcool. La formule (2) donnera la valeur de la constante optique du sel cristallisé K, si nous admettons pour constante optique du sel anhydre la valeur K trouvée dans nos expériences.

Si M est le poids moléculaire du sel anhydre, comme la quantité x d'eau contenue dans le poids p de sel est donnée par la relation

$$Kp = K'x + K_1(p - x)$$

(K' constante optique de l'eau), on a donc

$$\frac{x}{p-x} = \frac{n.18}{M},$$

$$n = \frac{xM}{(p-x)18},$$

Si l'on trouve $K = K_1$, $x = 0$, $n = 0$, le sel est anhydre.

Exemples. — 1° On dissout $4^g,24$ de $BaCl^2$ anhydre dans 50 parties d'eau et 15,8 d'alcool, ce qui fait en poids pour 100 : $BaCl^2$, 6,05; H^2O, 71,40; alcool, 22,55. La dissolution à 16°,5 donne : $n_D = 1,3579$, $D_1 = 1,0152$. L'application de la méthode précédente donne

$$K.10^6 = 185, \qquad x = 0, \qquad n = 0.$$

2° On dissout, dans 50^g H^2O et $15^g,8$ d'alcool, un poids $p = 8^g,66$ de $BaCl^2$ hydraté bien sec. La solution à 16°,5 a les constantes : $n_D = 1,3637$, $D_1 = 1,0547$. On a

$$K'_1 = 208, \qquad x = 1,4, \qquad n = 2.$$

Si l'on connaît le titre de la solution aqueuse d'où un sel peut précipiter sous l'influence d'un autre solvant, la quantité d'eau trouvée doit être égale à la quantité calculée si le sel s'est bien déposé à l'état anhydre.

Exemple. — On précipite $27^g,447$ d'une solution aqueuse de SO^4Na^2 à 11,89 pour 100, contenant, par conséquent, $24^g,45$ *d'eau* par $79^g,180$ d'alcool. La solution à 18°,4 donne : $n_D = 1,3652$, $D = 0,8544$. On a

$$x(H^2O) = 24^g,66;$$

le sel s'est déposé à l'état anhydre.

Inversement, on pourrait déterminer une valeur approchée du poids moléculaire M, si l'on connaissait n; de même, si l'on connaît le poids P d'une solution et si l'on détermine, comme précédemment, le poids P' d'eau qu'elle contient, on a le titre $\frac{P - P'}{P}$ de la solution. Mais il sera absolument nécessaire, si l'on veut quelque certitude dans les résultats, de connaître la quantité d'eau que pourra contenir le solvant.

En résumé, ce procédé de titrage de l'eau, utilisable pour les corps que la chaleur décompose, repose sur ce fait important : *que l'eau de combinaison a le même pouvoir optique que l'eau ordinaire ou de mélange*. Si l'eau est constituée par des molécules complexes (M. J. Duclaux et M[me] E. Wollmann), la réfraction ne paraît pas influencée par cette constitution.

38. *Recherche de l'état d'un corps en solution.* — On précipite, à 33°, 84^g,0 de solution de SO^4Na^2 saturée à cette température et titrant 27,2 pour 100, contenant, par conséquent, 61^g,2 d'eau pour 194^g,6 d'alcool. La constante optique de la solution est 0,000417. On trouve 60^g,7 H^2O. On en déduit que l'eau de la solution plus celle fournie par les $10H^2O$ unis au sel ont passé dans l'alcool; le sel s'est déposé anhydre. Ce résultat est explicable si l'on admet qu'à 33°, température du maximum de solubilité, le sulfate décahydraté passe à l'état anhydre. Mais, s'il y avait une forte liaison entre l'eau et le sel, celui-ci aurait dû, à la température ordinaire, conserver $10H^2O$ alors que nous l'avons vu se déposer anhydre.

Ce fait, joint à cette observation que toute l'eau de cristallisation d'un sel passe toujours dans l'alcool, est plutôt d'accord avec cette idée que, dans leurs solutions, les sels ne subsistent pas nécessairement avec les molécules d'eau qui font partie de leur molécule cristallisée (Marie et Marquis), ou avec cette hypothèse que les hydrates cristallisés ne sont que des empilements réguliers de molécules salines et de molécules du dissolvant (Perrin).

39. *Reconnaître s'il y a combinaison dans une solution.* — *a.* D'après ce que nous avons vu, il y a beaucoup de chances pour qu'il n'y ait pas de combinaison en solution lorsque la constante optique calculée, d'après la composition initiale de la solution, pour

l'un des corps diffère peu de sa valeur réelle. C'est ainsi que nous pouvons dire qu'il n'y a pas de combinaisons dans les cas suivants :

$SO^4Mg + SO^4H^2$ $t = 18°$.

SO^4Mg (pour 100).	D_1.	n_D.	K.10⁶. SO^4Mg.	K.10⁶. SO^4H^2.
»	»	»	194	»
5,79	1,3811	1,3926	194	230
4,26	1,3676	1,3908	144	230
0 / SO^4H^2 (41,77 p. 100)	1,3313	1,3858	»	230

$SO^4Mg + HCl$. $t = 18°$.

SO^4Mg (pour 100).	D_1.	n_D.	K.10⁶. SO^4Mg.	K.10⁶. HCl.
»	»	»	194	»
7,42	1,0858	1,3528	196	393
4,10	1,0537	1,3472	197	390
0 / HCl (3,5 pour 100)	1,0167	1,3408	»	391

$SO^4K^2 + SO^4H^2$.

t.	SO^4K^2.	D_1.	n_D.	K.10⁶. SO^4H^2.	K.10⁶. SO^4K^2.
22°	3,20	1,2843	1,3770	235	190
	2,42	1,2794	1,3766	234	191
	0	1,2643	1,3756	234	»
18°	4,00	1,2924	1,3783	234	186
	0	1,2663	1,3763	234	»
	100	»	»	»	189

$SO^4Cu + SO^4H^2$. $t = 17°,5$.

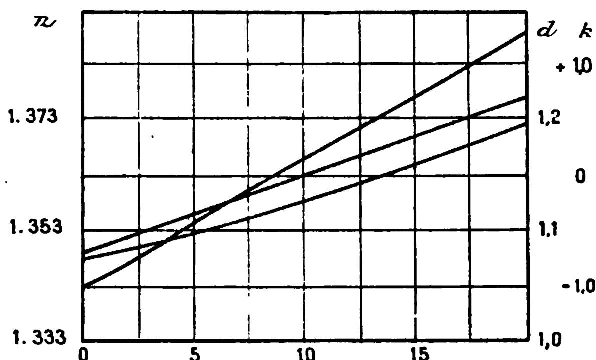
Volumes (pour 100). SO^4Cu.	Volumes (pour 100). SO^4H^2.	D_1.	n_D.	K.10⁶. SO^4Cu.	K.10⁶. SO^4H^2.	$k.10^5$.
100 (15,95 p. 100)	0	1,1782	1,3641	172	»	+1,05
80	20	1,1553	1,3602	181	235	+0,68
60	40	1,1326	1,3561	180	240	+0,35
50	50	1,1213	1,3542	181	240	+0,14
40	60	1,1110	1,3522	176	235	−0,04
20	80	1,0886	1,3485	173	239	−0,40
0	100 (10,47 p. 100)	1,0670	1,3452	»	240	−0,79

Il résulte de ces expériences que les bisulfates ne peuvent se former, à froid, en solution par l'action de l'acide sur le sulfate neutre, ou, s'ils se forment, qu'ils sont chimiquement dissociés, c'est-à-dire à l'état de mélange. M. Cornec a trouvé un résultat analogue pour les citrates acides.

Pour le dernier cas considéré, la détermination du coefficient d'aimantation spécifique k pour les solutions sulfuriques de SO^4Cu par l'appareil de MM. Curie et Chéneveau n'indique pas non plus de composé défini pour égales parties de SO^4Cu et de SO^4H^2 comme paraissait l'indiquer, quoique assez mal, l'électrolyse de la solution de SO^4Cu suivie graduellement par la détermination de l'indice ([1]). D'ailleurs l'utilisation des méthodes purement chimiques ne mène non plus à aucun résultat, comme je l'ai trouvé en faisant avec O. Boudouard des essais de cristallisations et les analyses des sels déposés.

La figure 15 ne présente aucune anomalie.

Fig. 15.



b. Nous avons vu que les dissolutions successives de $HgCl^2$ dans les solutions aqueuses de HCl ne donnaient pas, pour $HgCl^2$ dissous, un coefficient K invariable; d'après ce que j'ai dit précé-

([1]) On fait nécessairement varier le volume initial, même en prenant de faibles prises d'essai et en ne perdant pas ce liquide soutiré. M. Bordier a d'ailleurs énoncé, sur ce sujet, des résultats évidents : 1° n diminue pendant l'électrolyse; en effet, $\frac{Cu}{2}$ est remplacé par H; 2° la diminution d'indice est d'autant plus grande que l'intensité i du courant est plus grande; en effet, plus i est grand, plus on remplace de cuivre par l'hydrogène. (*Voir* les Tableaux de modules.)

demment, il est possible d'attribuer ces variations de K à une action chimique entre HCl et $HgCl^2$.

Pour la mettre en évidence prenons la première série d'expériences qui va jusqu'à la saturation. Si nous admettons la formation du composé $HgCl^2$, 2HCl, nous pourrons dresser le Tableau suivant :

	$HgCl^2$, 2HCl.	$HgCl^2$.	HCl.	H^2O.	$K_1 . 10^6$ ($HgCl^2$, 2HCl).
1.........	24,56	3,06	»	72,38	184
2.........	24,80	»	0,08	75,12	191
3.........	16,52	»	1,19	82,29	196
4.........	9,26	»	2,23	88,51	199
5.........	4,39	»	2,88	92,72	196

Ce Tableau montre que, si le composé considéré se forme en solution, il a pour constante optique un nombre voisin de 0,000191. La combinaison est indiquée par ce fait que la somme (0,0674) des pouvoirs réfringents de $HgCl^2$ (0,0386) et 2HCl (0,0288) est différente de la valeur de $HgCl^2$, 2HCl ($0{,}000191 \times 342 = 0{,}0653$). Mais, la valeur de $K . 10^6$ augmentant avec la dilution jusqu'à une limite très voisine de $K . 10^6 = 197$ correspondant au mélange $HgCl^2$ et 2HCl, il y a dissociation chimique. C'est-à-dire que le composé peut exister dans une solution; mais, dans les autres solutions, on peut avoir du chlorhydrate de chlorure, en même temps que du chlorure et de l'acide libres; cette conclusion est conforme à celle des expériences de M. Ditte.

§ III. — La loi des mélanges au point de vue expérimental.

40. *Loi des mélanges et loi des solutions.* — Si l'on considère un liquide d'indice n_1, dont on mélange un volume v_1 à un volume v_2 d'un autre liquide d'indice n_2 sans action chimique possible, on peut penser que l'indice n_0 du mélange des liquides sera donné par la formule suivante, tirée de la règle des mélanges :

$$(1) \qquad (n_1 - 1)v_1 + (n_2 - 1)v_2 = (n_0 - 1)(v_1 + v_2).$$

On aurait ainsi un *mélange*.

Dans la plupart des cas, alors qu'on n'imagine pas de réactions chimiques entre les deux corps mélangés, il n'en est rien, car le

volume V du mélange est en général supérieur ou inférieur à la somme des volumes v_1 et v_2. Il y a donc sans doute *solution* et non mélange, puisque la solution entraîne, en général, une contraction de volume, et non le mélange. C'est une habitude de dire mélange quand il s'agit de deux gaz ou de deux liquides et solution quand un solide est en présence d'un liquide. Il me paraît préférable de dire solution quand il y a contraction de volume (ou, plus rarement, dilatation). Évidemment une solution se rapprochera d'autant plus d'un mélange qu'elle sera plus diluée. Il est alors facile de démontrer que, si l'on admet pour ce qu'on appelle improprement, à mon avis, le mélange la même hypothèse que pour la solution, c'est-à-dire, si l'on tient compte de la contraction (ou de la dilatation) de volume, on aura la même relation que pour une solution; en effet, entre l'indice n du mélange et les indices n_e et n_s à l'état mélangé existera la relation

$$n-1=n_e-1+n_s-1,$$

c'est-à-dire que dans le cas de la loi de Gladstone on aura

$$(n-1)V=(n_e-1)V+(n_s-1)V$$

et comme

$$(n_e-1)V=(n_1-1)v_1,$$
$$(n_s-1)V=(n_2-1)v_2,$$

v_1 et v_2 étant les volumes occupés à l'état ordinaire par les corps dont les indices sont à cet état n_1 et n_2, on aura donc finalement

$$(n-1)V=(n_1-1)v_1+(n_2-1)v_2,$$

ou, si l'on transforme cette formule en y introduisant les poids p_1 et p_2 des constituants et $P=p_1+p_2$ du mélange,

$$(2) \qquad P\frac{n-1}{D}=p_1\frac{n_1-1}{d_1}+p_2\frac{n_2-1}{d_2}.$$

Ainsi tandis qu'on devrait appeler la *formule* (1) *la formule des mélanges* en appelant ainsi des associations de liquides *n'entraînant pas de variation de volume*, la *formule* (2) devrait être la *formule des solutions*, quel que soit l'état du solvant et du corps dissous, *donnant une contraction* (*ou une dilatation*) si faible qu'elle soit.

C'est d'ailleurs cette dernière formule qui est *valable théoriquement* et c'est cependant à elle qu'on donne *pratiquement le nom de loi des mélanges*, nom que nous garderons dans ce qui va suivre, après avoir fait remarquer qu'il n'est pas correct. Si l'on prend comme définition du pouvoir réfringent $\frac{n^2-1}{d}$ ou $\frac{n^2-1}{n^2+2}\frac{1}{d}$, la loi des mélanges pourra avoir l'une des deux formes suivantes :

$$P\frac{n^2-1}{D} = p_1\frac{n_1^2-1}{d_1} + p_2\frac{n_2^2-1}{d_2}, \tag{3}$$

$$\frac{P}{D}\frac{n^2-1}{n^2+2} = \frac{p_1}{d_1}\frac{n_1^2-1}{n_1^2+2} + \frac{p_2}{d_2}\frac{n_2^2-1}{n_2^2+2}. \tag{4}$$

La vérification de la loi des mélanges sous la forme (3) est due à Hœk, puis à Schrauf qui remplaça l'indice n par la constante A de la formule de Cauchy. Landolt vérifia la formule (2) avec des mélanges d'alcools et d'acides, Damien avec des mélanges d'eau et de glycérine. Wüllner avec des mélanges d'eau et de glycérine. d'alcool et de sulfure de carbone, puis Schütt, à l'aide de mélanges d'alcool propylique et de bibromure d'éthylène, confirmèrent ce fait que les écarts observés entre le calcul et l'expérience étaient supérieurs aux erreurs d'observation : la formule (4) leur paraît d'ailleurs plus exacte.

De Kowalski et de Modzelewski confirment les formules (2) et (4) sur les mélanges C^2H^6O et C^6H^6, C^2H^6O et $C^6H^5 - CH^3$, ou de même que Zitowitsch, pour $CHCl^3$ et $C^4H^{10}O$. Leduc trouve que l'égalité (2) est applicable aux mélanges d'eau et d'alcool, tandis que Van Aubel montre que les observations de Drude et les siennes sur l'eau et l'acétone ou l'aldéhyde et de Johst sur l'aniline et l'alcool ne la vérifient pas. Récemment Mlle Ida-F. Homfray a cependant trouvé une bonne vérification de la loi des mélanges, en particulier pour l'acétone et l'eau, à l'aide de la formule (4).

On voit donc que la conclusion à tirer de ces expériences n'est pas très nette.

41. *Formule de Pulfrich.* — Pulfrich, devant ce résultat, avait admis que la variation relative de volume de la dissolution n'est pas égale à la variation relative de l'indice.

En définissant le coefficient de contraction ou de dilatation par la formule

$$c = \frac{v_1 + v_2 - V}{v_1 + v_2}$$

et en appelant η le coefficient de variation de l'indice donné par la relation

$$\eta = \frac{(n-1)-(n_0-1)}{(n-1)},$$

dans laquelle n est l'indice vrai de la dissolution et n_0 l'indice calculé par la formule (1), le coefficient η serait proportionnel au coefficient c

$$\eta = ac.$$

La loi des mélanges deviendrait alors, dans le cas d'une contraction de volume,

$$P\frac{n-1}{D}\,\frac{1-ac}{1-c} = p_1\frac{n_1-1}{d_1} + p_2\frac{n_2-1}{d_2}.$$

Récemment, M. Hess a montré comment variait le coefficient a avec la température et la longueur d'onde dans le cas des trois lois de Newton, de Gladstone et de Lorentz.

MM. Dorochewski et Dworzanczyk prétendent arriver à une plus grande constance par suite de meilleures données expérimentales.

42. *Expériences personnelles sur la loi des mélanges et la formule de Pulfrich.* — J'ai d'abord cherché à vérifier avec quelle précision la loi des mélanges pouvait être expérimentalement vérifiée, en admettant qu'on n'ait réellement que quatre décimales dans les meilleures déterminations des indices.

Les expériences sur des mélanges d'eau et d'alcool éthylique, d'eau et de glycérine, d'eau et d'alcool méthylique, de chloroforme et d'alcool méthylique, pour les lois de Gladstone et de Lorentz, sont résumées dans le Tableau suivant :

Volumes pour 100.	Poids pour 100.	$D\frac{t}{4}$.	n_D à t^o.	$P\frac{n-1}{D}$ calculé.	$P\frac{n-1}{D}$ observé.	Écarts pour 100.	$\frac{P}{D}\frac{n^2-1}{n^2+2}$ calculé.	$\frac{P}{D}\frac{n^2-1}{n^2+2}$ observé.	Écarts pour 100.	c.	$\frac{1-c}{1-\eta}$.
				Eau et alcool. $t = 22°$.							
100	100	0,7886	1,3604								
90	87,68	0,8234	1,3635	44,17	44,14	0,07	27,10	27,04	0,22	0,0169	0,9993
80	75,98	0,8543	1,3638	42,73	42,58	0,35	26,24	26,08	0,60	280	0,9963
70	64,85	0,8783	1,3631	41,35	41,34	0,03	25,41	25,32	0,35	307	0,9995
60	54,29	0,9044	1,3612	40,12	39,94	0,45	24,63	24,45	0,73	356	0,9974
50	44,16	0,9264	1,3587	38,80	38,72	0,20	23,87	23,75	0,57	358	0,9978
40	34,52	0,9454	1,3548	37,64	37,52	0,20	23,16	23,04	0,57	331	0,9978
30	25,31	0,9613	1,3498	36,47	36,38	0,25	22,48	22,37	0,50	274	0,9975
20	16,50	0,9730	1,3439	35,38	35,34	0,11	21,82	21,77	0,22	175	0,9987
10	8,15	0,9868	1,3379	34,35	34,24	0,32	21,20	21,12	0,40	79	0,9992
0	0	0,9978	1,3328								
				Eau et glycérine. $t = 18°$.							
100	100	1,2628	1,4730								
	64,67	1,1665	1,4193	36,01	35,94	0,20	21,64	21,66	0,09	0,0113	0,9977
	53,74	1,1354	1,4028	35,56	35,48	0,22	21,46	21,48	0,09	0,0089	1,0008
	16,13	1,0371	1,3524	34,01	33,98	0,10	20,86	20,87	0,05	34	0,9989
0	0	0,9986	1,3332								
				Alcool méthylique et chloroforme (¹). $t = 20°$.							
100	100	0,8314	1,3407								
	75,81	0,9295	1,3556	38,34	38,26	0,20	23,50	23,48	0,09	0,0016	1,0015
0	0	1,4903	1,4484								
				Alcool méthylique et eau. $t = 20°$.							
100	100	0,8314	1,3407								
	23,36	0,9697	1,3400	35,13	35,06	0,20	21,69	21,62	0,32	0,0166	0,9995
0	0	0,9982	1,3330								

(¹) Cet alcool méthylique contenait un peu d'eau ; un alcool pur nous a donné à 20° : $n_D = 1,3312$; $D = 0,7963$.

Or, avec les erreurs absolues suivantes sur

n.	D.	Volumes.	Titre.
0,0001	0,0001	0^{cm^3},02	0,1

on trouve que l'écart pour 100 observé est de l'ordre de grandeur de l'erreur expérimentale maximum ou égal à cette erreur. Par exemple, pour la solution à 75,98 pour 100 d'alcool en poids qui donne le plus grand écart, 0,35 pour 100, on trouve comme erreur possible sur $P\frac{n-1}{D}$ calculé 0,38 pour 100 et sur $P\frac{n-1}{D}$ observé 0,14 pour 100 : l'erreur maximum possible dans la comparaison des nombres est donc 0,52 pour 100; sur $\frac{P}{D}\frac{n^2-1}{n^2+2}$ calculé 0,39 pour 100, sur $\frac{P}{D}\frac{n^2-1}{n^2+2}$ observé 0,56 pour 100, soit 0,95 pour 100 alors que l'écart observé est 0,60 pour 100. Il résulte de là que la loi des mélanges est exacte à moins de 1 pour 100, c'est-à-dire aux erreurs d'expérience près. Elle paraît souvent vérifiée avec plus d'exactitude (0,05 à 0,1 pour 100) dans le cas de la loi de Lorentz et pour de faibles contractions; sans cela on ne peut donner une préférence quelconque à l'une des deux lois qui paraissent plus avantageuses l'une que l'autre suivant les cas.

Examinons maintenant ce qui se passe pour la formule de Pulfrich, non seulement dans le cas de mélanges comme les précédents, mais dans celui d'une dissolution franche telle que celle d'acide sulfurique et d'eau :

Volumes pour 100. SO^4H^2.	$\frac{\eta}{c}=a$.	$\frac{1-c}{1-\eta}$.	Volumes pour 100. SO^4H^2.	$\frac{\eta}{c}=a$.	$\frac{1-c}{1-\eta}$.
(95,38)			50	1,076	1,0051
90	1,096	1,0033	40	1,097	1,0060
80	1,086	1,0048	30	1,100	1,0056
70	1,079	1,0053	20	1,090	1,0040
60	1,086	1,0060	10	1,076	1,0020

Pour la solution à 50 pour 100 en volume, par exemple, pour les erreurs absolues :

1° 0,02 sur V; 0,0001 sur D; 0,0001 sur n;
2° 0,05 sur V; 0,0005 sur D; 0,0001 sur n.

	Erreurs relatives (pour 100) sur					
	c.	$1-c$.	τ_1.	$1-\tau_1$.	a.	$\frac{1-c}{1-\tau_1}$.
1°......	1,6	0,1	1,5	0,1	3,1	0,2
2°......	3,0	0,2	2,7	0,2	5,7	0,4

Pour quelques mélanges on a :

	Erreurs pour 100 sur					
Solutions.	τ_1.	c.	a.	$1-\tau_1$.	$1-c$.	$\frac{1-c}{1-\tau_1}$.
Volume alcool 80....	4,52	2,82	7,34	0,11	0,09	0,20
» » 50....	3,73	2,23	5,91	0,13	0,08	0,21

Et l'on peut conclure que les grandeurs c et τ_1 ne sont pas proportionnelles et que le terme correctif $\frac{1-c}{1-\tau_1}$ *diffère peu de l'unité.*

Il est à remarquer que cette conclusion est très explicable, car en réalité presque tous les cas envisagés précédemment s'appliquent à *des solutions*, dont quelques-unes sont à tort appelées pratiquement *mélanges*, présentant de faibles contractions de volume, il est vrai, mais non de valeur négligeable; seule l'une d'elles $CH^4O + CHCl^3$ se rapproche beaucoup d'un mélange, et a une *très faible* variation de volume qui explique que la formule se vérifie bien.

Il est à remarquer aussi que ces solutions sont des *solutions aqueuses* et Buchkremer a montré que dans beaucoup de cas où l'eau intervient comme solvant la constante a, et par conséquent la quantité $\frac{1-\tau_1}{1-c}$, *diffèrent peu de l'unité.*

On peut donc dire que la loi des mélanges (en réalité des solutions) est au moins exacte pour les solutions aqueuses.

D'ailleurs, je n'ai jamais compris qu'on puisse en somme, comme le veut la formule de Pulfrich, faire une nouvelle correction de la contraction alors qu'on en a déjà tenu compte dans l'établissement de la formule dite improprement *des mélanges* [1], et comme le

---

[1] En effet la formule des mélanges (ou plus exactement des solutions) peut s'écrire

$$(v_1 + v_2)(1-c)(n-1) = v_1(n_1-1) + v_2(n_2-1)$$

qui tient déjà compte de la contraction c.

fait judicieusement remarquer M. Schwers la formule donnant la contraction de l'indice n'est pas basée uniquement sur l'indice de réfraction indépendamment de la densité. De plus dans les systèmes binaires où l'eau n'intervient plus et où la variation de volume est assez importante par suite du mélange, la constante a s'écarte notablement de l'unité; or, la formule ayant pour but de compenser les écarts dus à la contraction ou à la dilatation, ces systèmes répondent d'autant moins à la formule de Pulfrich qu'ils s'écartent davantage de l'unité.

Il y a enfin contre la formule de Pulfrich une objection que j'avais remarquée sans la publier et que M. Van Aubel a récemment indiquée, c'est qu'on peut trouver un coefficient de variation de volume de signe contraire à celui de la variation d'indice, c'est-à-dire une constante a négative.

Par exemple, pour une solution d'éther et de chloroforme voisine de la solution moyenne,

$$c = -0{,}0052 \qquad \text{et} \qquad \eta = +0{,}0053$$

(calcul fait par moi d'après les mesures de Kowalski), et pour des solutions à volumes égaux d'heptamolybdate d'ammonium et d'acide tartrique

$$c = -0{,}00066 \qquad \text{et} \qquad \eta = +0{,}0043$$

(calcul de Van Aubel d'après les déterminations expérimentales de R. Wintgen). On doit donc admettre que la loi dite des mélanges est suffisamment exacte pour les solutions quelles qu'elles soient, qu'on devrait l'appeler *loi des solutions* et que les écarts observés tiennent à une modification profonde au sein de la solution comme nous l'avons montré précédemment.

Je ne nie pas toutefois qu'une connaissance plus approfondie de la variation du volume moléculaire pourrait donner une meilleure correction de la contraction et une exactitude sans doute plus grande, dans les cas douteux, à la loi dite *des mélanges*.

43. *Formule de M. Schwers.* — M. Schwers cherche à ne pas masquer les irrégularités observées provenant des changements survenus par suite du mélange.

Pour cela, considérant le coefficient de contraction en volume comme égal à

$$C_v = \frac{d - d_v}{d},$$

d étant la densité observée du mélange et d_v la densité telle qu'elle se calcule d'après les densités d_1, d_2 de ses constituants de poids p_1 et p_2

$$d_v = \frac{p_1 + p_2}{\frac{p_1}{d_1} + \frac{p_2}{d_2}},$$

il imagine que la variation de l'indice n a une forme identique en fonction des indices n_1 et n_2 des constituants, c'est-à-dire est

$$C_n = \frac{n - n_v}{n},$$

$$n_v = \frac{p_1 + p_2}{\frac{p_1}{n_1} + \frac{p_2}{n_2}}.$$

Divisant la contraction de densité par la contraction d'indice il obtient une grandeur

$$A = \frac{C_v}{C_n},$$

qui serait la même pour toutes les solutions ou mélanges d'un même corps, variant peu avec la concentration et la longueur d'onde, et qu'il appelle pour cette raison *constante de réfraction*, expression désignant déjà parfois dans la littérature la constante de Lorentz et par conséquent mal choisie à mon avis.

Si l'on compare en outre les résultats obtenus pour la constante A lorsqu'on mélange un même solvant successivement avec les différents termes d'une série organique, on constate que A diminue au fur et à mesure que l'on considère des termes plus élevés de cette série. Par exemple, pour les monols saturés, on a :

	A.	Volume moléculaire.
Alcool méthylique	4,1	42,4
» éthylique	3,4	62,3
» propylique normal	2,83	81,0
» isopropylique	3,08	82,4
» isobutylique	2,65	102,1
» isoamylique	2,0	123,7

La grandeur de la constante dépend donc aussi du volume moléculaire.

Si l'on a affaire à des liquides subissant au sein de l'eau une dissociation électrolytique, le rapport A n'est plus indépendant de la concentration, mais augmente d'une façon régulière avec la dilution, l'influence des autres facteurs restant la même. Par exemple sur mes propres expériences optiques faites sur l'acide sulfurique, l'auteur trouve une variation de A de 4,320 pour un pourcentage $p = 89,87$ à 7,398 pour $p = 16,18$. Le Tableau suivant montre d'ailleurs ces variations :

Acide pour 100.	C_v.	C_n.	A.	Acide pour 100.	C_v.	C_n.	A.
29,68	4,754	0,735	6,468	16,26	2,865	0,396	7,235
27,20	4,483	0,673	6,661	13,26	2,420	0,320	7,562
24,60	4,139	0,618	6,697	10,15	1,912	0,241	7,934
21,92	3,772	0,546	6,908	6,93	1,343	0,169	7,947
19,15	3,330	0,478	6,966				

Le rapport A n'est une fonction simple de la grandeur moléculaire que pour les homologues d'une même série organique; mais en comparant des substances appartenant à des séries différentes, on constate qu'il est avant tout une fraction constitutive de la substance.

Si intéressants que puissent être les résultats de M. Schwers, je tiens à faire remarquer que c'est une simple supposition ne se rattachant à aucune loi ni à aucune idée théorique qui lui permet de calculer la contraction de l'indice de réfraction. L'analogie qu'il fait *a priori* entre la densité d'un corps et l'indice de réfraction est peut-être un peu hardie et n'a pas, en réalité, de *sens physique* bien défini. D'ailleurs, pour des solutions telles que celles signalées précédemment (p. 105), C_v peut être négatif, C_n positif et A est alors négatif.

Il y a certes entre l'indice de réfraction et la densité d'un corps une relation inéluctable qui définit l'action de la matière sur la vitesse de propagation de la lumière. Peut-être les formules qui expriment cette liaison sont-elles encore insuffisantes, ne tenant pas assez compte de l'état du corps ou de toutes les actions moléculaires internes et externes; la voie tracée par M. Havelock peut faire espérer qu'on arrivera peut-être à diminuer les écarts souvent

faibles que les théories modernes présentent avec l'expérience. Il pourra être également intéressant à l'avenir de montrer que la loi actuelle des mélanges, dont les bases théoriques sont peut-être incomplètes, gagnerait à utiliser de meilleures formules de liaison entre l'indice et la densité. En attendant, on peut affirmer que si cette loi devait tenir compte de la relation entre les *variations d'indices et de densités*, elle ne pourrait le faire qu'en admettant une hypothèse qui définirait nécessairement la contraction de l'indice. Chaque définition nouvelle entraînant donc une loi différente, il resterait à démontrer quelle est la meilleure hypothèse, et si elle est réellement nécessaire. Car il me paraît actuellement inutile de compliquer la loi des mélanges ou des solutions, ne fût-elle exacte théoriquement qu'en première approximation, puisque l'expérience montre qu'elle est suffisamment valable si des actions secondaires importantes ne viennent troubler les résultats.

CHAPITRE V.

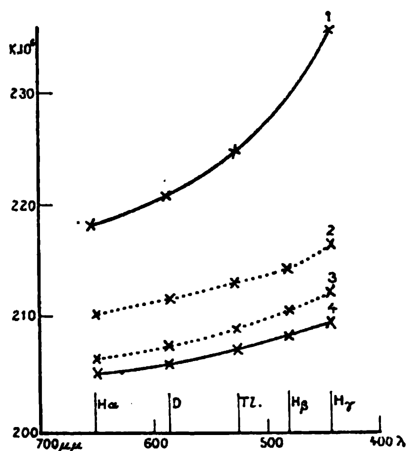
ÉTUDE EXPÉRIMENTALE DE LA DISPERSION DES SOLUTIONS DES CORPS MINÉRAUX.

---

§ I. — Comparaison entre la formule de Gladstone et la formule de Lorentz lorsqu'on tient compte de la dispersion.

44. *Relation entre la constante optique* K *et la longueur d'onde* λ. — J'ai employé la loi de Gladstone ou celle de Lorentz pour obtenir les constantes K_1 ou K_2 caractéristiques de chaque corps et de chaque raie spectrale. Les variations de ces grandeurs avec la longueur d'onde sont indiquées, pour quelques corps, dans la figure 16.

Fig. 16.



1. KI. — 2. $CaCl^2$. — 3. NaCl. — 4. H^2O.

Il y a lieu de signaler la grande variation relative de K pour l'iodure de potassium ($\frac{1}{10}$ environ du rouge H_α au violet H_γ) due peut-être à la présence de l'iode dans la molécule.

45. *Influence du poids atomique sur la dispersion.* — Dans le Tableau suivant, on peut d'ailleurs comparer les variations relatives de dispersion du rouge au violet, $\frac{H_\gamma - H_\alpha}{H_\alpha}$, pour quelques sels ayant : 1° même métal; 2° même radical acide. L'influence des corps à poids atomiques élevés est manifeste :

Corps.	K.10³ (Gladstone). H_α.	H_γ.	$H_\gamma - H_\alpha$.	Variation relative pour 100.
KCl..........	0,2544	0,2647	0,0103	4,0
KCl solide....	0,2496	0,2588	0,0092	3,7
KI............	0,2183	0,2352	0,0169	7,7
AzO^3K.......	0,2180	0,2276	0,0096	4,4
$AzO^3\frac{Pb}{2}$......	0,1622	0,1724	0,0102	6,3

Corps.	K.10³ (Lorentz). H_α.	H_γ.	$H_\gamma - H_\alpha$.	Variation relative pour 100.
KCl..........	0,1497	0,1552	0,0055	3,7
KI...........	0,1267	0,1355	0,0088	7,0
AzO^3K.......	0,1291	0,1347	0,0056	4,3
$AzO^3\frac{Pb}{2}$......	0,0932	0,0983	0,0051	5,5

46. *Comparaison des deux formules de Gladstone et de Lorentz.* — Je vais essayer maintenant de montrer que la loi de Lorentz paraît plus exacte que la loi de Gladstone ou la loi de Newton, si l'on tient compte de la dispersion.

Pour tenir compte de la dispersion, je calcule pour le corps dissous les indices de ce corps pour les trois raies C, D, F à l'aide des données expérimentales fournies par l'étude de la solution; ces trois indices sont calculés d'après les valeurs $n_s^2 - 1$, $n_s - 1$, $\frac{n_s^2 - 1}{n_s^2 + 2}$ que peuvent donner les lois de Newton, de Gladstone et de Lorentz. Si j'ai

$$n_s^2 - 1 = a,$$
$$n_s - 1 = b,$$
$$\frac{n_s^2 - 1}{n_s^2 + 2} = c,$$

j'en déduis

$$n_s = \sqrt{1 + a},$$
$$n_s = 1 + b,$$
$$n_s = \sqrt{\frac{1 + 2c}{1 - c}}.$$

Je calcule ensuite, pour chacune des trois formules, quels seraient les indices du corps dissous si les constantes optiques étaient celles du corps non dissous se rapportant aux raies C, D, F. La comparaison entre les deux cas est faite par la considération du *pouvoir dispersif moyen*

$$\frac{(n_s)_F - (n_s)_C}{(n_s)_D - 1} = \delta.$$

Voici le résultat de la comparaison des trois lois pour deux corps, au point de vue de la réfraction et au point de vue de la dispersion relative aux raies C et F :

1° *Réfraction.*

Corps.	Variations relatives des constantes optiques pour la raie D quand on compare le corps dissous au corps non dissous.		
	Loi de Newton.	Loi de Gladstone.	Loi de Lorentz.
$(AzO^3)^2Pb$..........	20,0 p. 100	10,4 p. 100	8,3 p. 100
KI.................	1,9 »	3,0 »	6,6 »

2° *Dispersion.*

Loi de :		n_s. C.	n_s. D.	n_s. F.	$\delta = \frac{F - C}{D - 1}$.	Variation relative de δ pour 100.
$(AzO^3)^2Pb$. — Solution : 30,1 pour 100.						
Newton.	I.......	1,0815	1,0821	1,0864	0,0597	9,4
	II......	1,0910	1,0923	1,0960	0,0541	
Gladstone.	I.......	1,0652	1,0660	1,0677	0,0378	9,5
	II......	1,0686	1,0694	1,0715	0,0418	
Lorentz.	I.......	1,0568	1,0573	1,0587	0,0331	1,5
	II......	1,0560	1,0565	1,0579	0,0336	
KI. — Solution : 32,06 pour 100.						
Newton.	I.......	1,1098	1,1116	1,1163	0,0582	12,8
	II......	1,1212	1,1264	1,1276	0,0507	
Gladstone.	I.......	1,0907	1,0919	1,0950	0,0467	7,3
	II......	1,0890	1,0902	1,0929	0,0433	
Lorentz.	I......	1,0809	1,0817	1,0835	0,0318	1,6
	II......	1,0759	1,0766	1,0783	0,0313	

Voici également pour divers corps minéraux et organiques un Tableau permettant la comparaison des variations de réfraction et de dispersion dans le cas de la loi de Gladstone (I) et de la loi de Lorentz (II).

Corps et titre de la solution.		n, C.	n, D.	n, F.	n, H_γ.	Variation de la réfraction pour 100.	Pouvoir dispersif δ.	Variation de la dispersion pour 100.	Expérimentateurs.
AzH^4Cl. Sol. aq. $p = 20,31$ pour 100.	I	1,0889 1,0890	1,0907 1,0904	1,0923 1,0920		0,3	0,0331 375	11,4	Solution : Chéneveau (*Ann. Ch. Ph.*, t. XII, 8e série, p. 218).
	II	1,0764 1,0807	1,0773 1,0813	1,0784 1,0827		4,9	0,0258 246	4,6	Solide : *n* Grailich (*Tables de Landolt*); *d* Le Blanc et Rohland (*Z. f. ph. Ch.*, t. XIX, 1896, p. 264).
Na Cl. Sol. aq. $p = 25$ pour 100.	I	1,0798 1,0741	1,0804 1,0745		1,0833 1,0769	7,3	0,0435 375	13,8	Solution : Schütt (*Z. f. ph. Ch.*, t. V, 1890, p. 349).
	II	1,0705 1,0653	1,0710 1,0656		1,0728 1,0674	7,6	0,0324 320	1,3	Solide : *n* Rubens (*Wied. Ann.*, t. LIV, 1895, p. 476); *d* Le Blanc et Rohland (*loc. cit.*).
K Cl. Sol. aq. $p = 23,57$ pour 100.	I	1,0696 1,0670	1,0701 1,0674		1,0724 1,0694	3,8	0,0399 356	10,8	Solution : Chéneveau (*ibid.*, p. 215).
	II	1,0621 1,0599	1,0626 1,0603		1,0643 1,0619	3,6	0,0351 331	5,7	Solide : *n* Rubens (*loc. cit.*); *d* Le Blanc et Rohland (*loc. cit.*).
K Br. Sol. aq. $p = 28,69$ pour 100.	I	1,0754 1,0723	1,0761 1,0729	1,0780 1,0745		4,2	0,0358 301	15,9	Solution : Bender (*Wied. Ann.*, t. XXXIX, 1890, p. 89).
	II	1,0671 1,0645	1,0677 1,0654	1,0691 1,0662		3,4	0,0295 260	11,8	Solide : *n* Topsœ et Christiansen (*Tables de Landolt*); *d* Le Blanc et Rohland.
$C^2H^4Br^2$. Sol. dans l'alcool propylique normal. $p = 49,95$ pour 100.	I	1,1428 1,1442	1,1438 1,1453	1,1464 1,1481		1,0	0,0250 268	6,7	Solution et liquide : Schütt (*Z. f. ph. Ch.*, t. IX, 1892, p. 351).
	II	1,1292 1,1290	1,1299 1,1300	1,1322 1,1320		0,08	0,0231 230	0,4	
$C^6H^5—AzH^2$. Sol. dans l'alcool éthylique. $p = 55,87$ pour 100.	I	1,2921 1,2925	1,2954 1,2959	1,3041 1,3050		0,2	0,0406 423	4,0	Solution et liquide : Johst (*Wied. Ann.*, t. XX, 1883, p. 56).
	II	1,2699 1,2667	1,2727 1,2695	1,2799 1,2767		1,2	0,0366 371	1,3	
$n C^3H^7—CO—CH(CN)CO—OCH^3$. Sol. dans le toluène. $p = 9,47$ pour 100.	I	1,0349 1,0361	1,0352 1,0364	1,0360 1,0372		3,3	0,0313 302	3,5	Solution et liquide : Haller et Muller (*C. R.*, t. CXXVIII, 1899, p. 1370).
	II	1,0320 1,0323	1,0323 1,0326	1,0329 1,0332		0,9	0,0279 276	1,0	
$C^6H^5—C \equiv CH$. Sol. dans l'acétone. $p = 29,67$ pour 100.	I	1,1447 1,1462	1,1464 1,1476	1,1537 1,1521		0,8	0,0614 400	34,8	Solution et liquide : Moureu (*Ann. Ch. Ph.*, t. VII, 8e série, 1906, p. 536).
	II	1,1315 [illegible]	1,1338 1,1304	1,1372 [illegible]		[illegible]	0,0436 [illegible]	15,8	

Au point de vue de la dispersion, la loi de Lorentz paraît donc nettement supérieure à la loi de Gladstone et à la loi de Newton.

§ II. — Résultats expérimentaux pour le calcul de la limite inférieure du nombre d'électrons agissant sur la réfraction et la dispersion du corps dissous. Liaison entre cette limite et la valence.

47. *Résultats expérimentaux.* — J'ai déterminé les constantes optiques par rapport aux raies C, D, F, H_γ. Cette dernière est encore bien visible, grâce au procédé d'éclairage que j'ai employé, mais c'est la limite des raies qu'on puisse commodément amener sur le réticule ; on peut d'ailleurs éclairer légèrement celui-ci.

Je donne ici les constantes caractérisant ces raies dans le calcul précédent :

Raies.	λ.	λ^2.	$x = \frac{1}{\lambda^2}$.
$C = H_\alpha$........	$\overset{\mu}{0},6563$	$43{,}0730.10^{-10}$ cm²	$2{,}320.10^8$
D..............	0,5893	34,7234 »	2,880 »
Tl..............	0,5350	28,6225 »	3,493 »
$F = H_\beta$........	0,4862	23,6390 »	4,230 »
$G' = H_\gamma$........	0,4341	18,8442 »	5,306 »

Les constantes optiques ont été calculées pour les trois formules $\frac{n^2-1}{d}$, $\frac{n-1}{d}$, $\frac{n^2-1}{(n^2+2)d}$, mais je ne donnerai que les résultats obtenus avec les deux dernières formules. Le Tableau suivant montre la concordance pour la raie D et la formule $\frac{n-1}{d}$ entre les nouveaux résultats et ceux que j'ai donnés antérieurement, la comparaison se faisant, autant que possible, pour des concentrations très voisines [1].

---

(1) Les anciens résultats ont été obtenus avec le réfractomètre Féry (F.), les nouveaux avec l'appareil Pulfrich, dont l'indication était contrôlée par l'appareil de Féry (P. F.).

Corps.	p.	K.10⁷ (F.).	p.	K.10⁷ (P.F.).
Am Cl	19,68	4216	20,31	4209
Az O^3 K	19,84	2211	21,08	2200
Az O^3 Am	33,43	3200	31,33	3199
Ba Cl^2	18,84	1884	19,54	1881
$(Az\,O^3)^2$ Pb	24,73	1641	30,10	1642
$SO^4\,K^2$	7,96	1888	8,55	1891
$SO^4\,Li^2$	18,77	2216	23,32	2230
$SO^4\,Am^2$	28,64	3010	38,35	3007
Sn Cl^4	21,34	2559	20,67	2584
$Al^2\,Cl^6$	14,98	3166	13,86	3172
K Cl	24,26	2548	23,57	2559
Na Cl	18,90	2697	19,91	2710
KI	32,35	2226	32,06	2219

Les Tableaux suivants donnent la valeur de la limite inférieure de p_v calculée d'après la formule (67) pour les deux valeurs du rapport $\frac{e}{m} = 1,86.10^7$, $\frac{e}{m} = 1,50.10^7$, ce dernier paraissant mieux s'accorder avec les résultats tirés de l'optique.

Dans la colonne v se trouve la valence de la molécule ; dans les colonnes v_1 et v_2, la valence de chacun des groupes d'atomes constituant la molécule.

Solutions aqueuses.

Corps.	v_1.	v_2.	v.	$\frac{n-1}{d}$.			$\frac{(n^2-1)}{(n^2+2)d}$.			Limites spectrales.
					p_v.			p_v.		
				$p_v \frac{e}{m}$.	$\frac{e}{m} = 1,5.10^7$.	$\frac{e}{m} = 1,86.10^7$.	$p_v \frac{e}{m}$.	$\frac{e}{m} = 1,5.10^7$.	$\frac{e}{m} = 1,86.10^7$.	
$Na - Cl$	1	1	2	3,527	2,4	1,9	2,439	1,6	1,3	F — G′
$K - Cl$	1	1	2	4,179	2,8	2,2	2,965	2,0	1,6	»
$AzH^4 - Cl$	1	1	2	5,617	3,7	3,0	3,983	2,7	2,1	»
				4,221	2,8	2,3	3,925	2,6	2,1	C à G′
$K - AzO^3$	1	1	2	5,050	3,4	2,7	3,325	2,2	1,8	F — G′
$AzH^4 - AzO^3$	1	1	2	5,864	3,9	3,2	3,808	2,5	2,0	»
$K - I$	1	1	2	4,824	3,2	2,6	3,054	2,0	1,6	»
$Ba = Cl^2$	2	2	4	8,195	5,5	4,4	5,491	3,7	3,0	»
	2	2	4				6,469	4,3	3,5	C — G′
$Ca = Cl^2$	2	2	4	7,526	5,0	4,0	5,173	3,4	2,8	F — G′
$Pb = (AzO^3)^2$	2	2	4	8,679	5,8	4,6	5,775	3,9	3,1	»
	2	2	4	8,778	5,8	4,7	6,402	4,3	3,4	C — G′
$Li^2 = SO^4$	2	2	4	10,076	6,7	5,4	7,095	4,7	3,8	»
$Am^2 = SO^4$	2	2	4	16,236	10,8	8,7	11,576	7,7	6,2	F — G′
	2	2	4				10,798	7,2	5,8	C — G′

Corps.	v_1.	v_2.	v.	$\frac{n-1}{d}$. $p_v \frac{e}{m}$.	p_v. $\frac{e}{m}=1,5.10^7$.	p_v. $\frac{e}{m}=1,86.10^7$.	$\frac{(n^2-1)}{(n^2+2)d}$. $p_v \frac{e}{m}$.	p_v. $\frac{e}{m}=1,5.10^7$.	p_v. $\frac{e}{m}=1,86.10^7$.	Limites spectrales.
$Zn = SO^4$	2	2	4	9,965	6,6	5,4	7,503	5,0	4,0	»
$K^2 = CO^3$	2	2	4	8,639	5,8	4,6	5,617	3,7	3,0	F — G′
	2	2	4	9,536	6,4	5,1	6,527	4,4	3,5	C — G′
$Na^3 \equiv PO^4$	3	3	6				9,250	6,2	5,0	F — G′
	3	3	6				8,134	5,4	4,4	C — G′
$Sn = Cl^4$	4	4	8	16,536	11,0	8,9	10,608	7,1	5,7	F — G′
	4	4	8	15,496	10,3	8,3				C — G′
$K^4 \equiv FeCy^6$	4	4	8	17,848	11,9	9,6	11,077	7,4	6,0	F — G′
	4	4	8	18,472	12,3	9,9	11,702	7,8	6,3	C — G′
$K^6 \equiv Fe^2Cy^{12}$	6	6	12	28,096	18,7	15,1	17,963	12,0	9,7	C — F
	6	6	12	26,188	17,4	14,1	17,108	11,4	9,2	D — F
$Al^2 \equiv Cl^6$	6	6	12	17,916	11,9	9,6	11,882	7,9	6,4	C — G′

Solutions alcooliques.

Corps.	v_1.	v_2.	v.	$\frac{n-1}{d}$. $p_v \frac{e}{m}$.	p_v. $\frac{e}{m}=1,5.10^7$.	p_v. $\frac{e}{m}=1,86.10^7$.	$\frac{(n^2-1)}{(n^2+2)d}$. $p_v \frac{e}{m}$.	p_v. $\frac{e}{m}=1,5.10^7$.	p_v. $\frac{e}{m}=1,86.10^7$.	Limites spectrales.
$Ca = Cl^2$	2	2	4				5,405	3,6	2,9	F — G′
»	»	»	»				5,428	3,6	2,9	C — G′
$Sn = Cl^2$	2	2	4				5,198	3,5	2,8	F — G′
»	»	»	»				6,218	4,1	3,3	C — G′

Le Tableau suivant donne d'ailleurs les meilleurs nombres obtenus, ramenés à la valence 2 :

Corps.	v.	p_v pour $\frac{n-1}{d}$.	p_v pour $\frac{n^2-1}{(n^2+2)d}$.
Na Cl	2	1,9	1,6
K Cl	»	2,2	2,0
Am Cl	»	2,3	2,1
AzO^3K	»	2,7	1,8-2,2
AzO^3Am	»	3,1	2,0
KI	»	2,6	2,0
$\frac{1}{2}BaCl^2$	»	2,2	1,9-2,2
$\frac{1}{2}CaCl^2$	»	2,0	1,8
$\frac{1}{2}(AzO^3)^2Pb$	»	2,3	1,9-2,2
$\frac{1}{6}K^6Fe^2Cy^{12}$	»	2,5	2,0
$\frac{1}{2}SO^4Zn$	»	2,7	1,9
$\frac{1}{2}CO^3K^2$	»	2,3-2,6	1,9-2,2
$\frac{1}{2}Am^2SO^4$	»	4,4	2,9-3,1
$\frac{1}{2}Li^2SO^4$	»	2,7	1,9
$\frac{1}{2}SnCl^2$ (dans l'alcool)	»	»	1,8-2,0
$\frac{1}{2}CaCl^2$ »	»	»	1,8
$\frac{1}{3}PO^4Na^3$	»	»	1,8-2,0
$\frac{1}{4}SnCl^4$	»	2,1-2,2	1,8
$\frac{1}{4}K^4FeCy^6$	»	2,4-2,5	1,9-2,0
$\frac{1}{6}Al^2Cl^6$	»	2,0	1,4

On ne s'étonnera pas de voir la limite de p_v être parfois supérieure à 2, lorsqu'on saura que l'erreur porte au moins sur le premier chiffre après la virgule.

D'ailleurs les résultats suivants, calculés d'après les expériences de divers auteurs sur le sel dissous ou sur le sel solide, ou sur un corps liquide, viennent donner encore un appui aux conclusions qui suivent :

Corps.	v.	p_v. $\frac{n-1}{d}$. $\frac{e}{m} = 1,86.10^7$.	p_v. $\frac{n^2-1}{(n^2+2)d}$. $\frac{e}{m} = 1,50.10^7$.	Limites spectrales.	Auteurs.
		Corps solides ou liquides.			
Na Cl.............	2	2,0	1,8	H_β — H_γ	Rubens
K Cl..............	»	2,7	1,8	»	»
KI................	»	2,8	2,6	D — F	Topsœ et Christiansen
K Br..............	»	2,9	2,4	H_β — H_γ	(Topsœ et Christiansen)
$\frac{1}{2}$ Ca Fl^2...........	»	1,8	1,8	»	Paschen
$\frac{1}{2}$ $(Az O^3)^2 Pb$......	»	2,3	2,1	D — F	T. et C.
Az H^4 Cl..........	»	3,7	3,3	F — G	Grailich
Az H^4 Cl..........	»	3,1	»	D — F	»
$H^2 O$..............	4	»	3,6	C — G'	Chéneveau
$C^2 H^6 O$...........	»	»	4,0	»	»
$\frac{1}{2}$ CO^3 Ca (rayons *o* et *e*)...........	2	»	1,8	»	Martens
		Corps dissous.			
KI................	2	2,4	2,0	H_β — H_γ	Damien
Na Br.............	»	2,7	2,0	»	Wegner
Az O^3 Na..........	»	2,8	1,6	F — G	Van der Willigen
Az H^4 Cl..........	»	2,8	2,1	»	(Van der Willigen)
$\frac{1}{2}$ $S^2 O^3 Na^2$........	»	2,8	1,9	H_β — H_γ	Damien
$\frac{1}{2}$ Zn Cl^2...........	»	1,8	1,8	F — G	V. d. W.
$\frac{1}{2}$ $(Az O^3)^2$ Ca......	»	2,1	1,8	H_β — H_γ	Damien
Az O^3 H...........	»	»	1,6	»	V. d. W.
H Cl..............	»	»	1,5	»	»
Na OH............	»	»	1,5	»	»
$\frac{1}{2}$ $SO^4 H^2$..........	»	»	2,3	»	»

Les conclusions à tirer de ces expériences sont les suivantes :

1° La formule $\frac{n^2-1}{d}$ ne donne aucun résultat intéressant.

2° Si l'on compare les nombres écrits en chiffres gras pour p_v à la valence v, on voit qu'on peut dire que *la limite inférieure du nombre total d'électrons de la molécule qui agissent sur la réfraction est de l'ordre de grandeur de la valence de la molécule.*

3° Il en résulte que chaque groupe d'atomes (radical acide et

métal) met en jeu, dans la molécule saline, un nombre d'électrons également de l'ordre de grandeur de la valence de ce groupe d'atomes. La somme des valences atomiques est égale à la valence moléculaire. De même les nombres des électrons intervenant dans les groupes d'atomes ont une somme qui est égale au nombre total d'électrons intervenant dans la molécule.

Ce fait peut expliquer les lois d'additivité, et je reviendrai plus loin sur un résultat analogue concernant la valence dans le cas d'un corps organique pur ou dissous.

4° La formule de Lorentz donne, en général, de meilleurs résultats que celle de Gladstone ; elle mène à une formule qu'on peut trouver théoriquement et vérifier assez bien. Le fait que la loi de Gladstone donne un résultat doit être relié à ce fait que la plus grosse partie de la variation de $\frac{n^2-1}{n^2+2}$ vient de la variation de $n-1$.

5° Le rapport $\frac{e}{m} = 1,86.10^7$ donne, en général, de meilleurs résultats pour le calcul de p_v avec la loi de Gladstone qu'avec celle de Lorentz, pour laquelle la valeur de $\frac{e}{m}$ qui convient le mieux est celle tirée de la dispersion de l'hydrogène, $1,50.10^7$.

6° Les corps en solution alcoolique donnent sensiblement les mêmes valeurs de p_v qu'en solution aqueuse.

7° Il y a toutefois des exceptions. Par exemple, SO^4Am^2. Mais les sels d'ammonium font toujours exception. Il n'est d'ailleurs pas impossible de supposer, comme l'a fait Dibbits, qu'à la température ordinaire les sels ammoniacaux en dissolution sont partiellement dissociés ; ou bien le nombre élevé s'explique par la complexité de AzH^4. Quant aux résultats obtenus avec Al^2Cl^6, ils peuvent s'expliquer très bien par ce fait que la dissolution de ce corps dans l'eau entraîne une perte de chlore à l'état de HCl et que, par suite, on a une solution complexe d'oxychlorure [1].

8° Le changement de concentration ou de limites spectrales dans le spectre visible influe peu sur la limite inférieure de p_v.

---

[1] Par exemple, une solution titrée pour Al donne 15,3 pour 100 et pour Cl 14,4 pour 100. Les valeurs de $K.10^6$, calculées d'après ces nombres, ne diffèrent cependant pas beaucoup : 320 et 319.

			p_v.					
			$\frac{n-1}{d}\left(\frac{e}{m}=1,86.10^7\right)$.			$\frac{n^2-1}{(n^2+2)d}\left(\frac{e}{m}=1,50.10^7\right)$.		
Corps.	p.	v.	C—F.	F—G'.	C—G'.	C—F.	F—G'.	C—G'.
Na Cl.......	25,00	2	1,9	2,0	1,9	1,6	1,5	1,6
»	19,91	»	2,1	1,9	2,0	1,6	1,6	1,6
»	5,00	»				1,3	1,5	1,4
»	3,00	»	2,0	1,7	1,9			
K Cl........	23,57	2	2,6	2,2	2,4	2,1	2,0	2,0
»	13,99	»	2,7	2,4	2,6	2,2	1,9	2,0
»	4,57	»	2,6	2,6	2,6	1,9	2,3	2,0
Ca Cl^2.......	33,07	4	4,2	4,0	4,1	3,3	3,4	3,4
»	19,59	»	4,2	4,0	4,1	3,4	3,5	3,5
»	6,85	»	4,2	3,7	4,0	3,1	3,2	3,1

9° Les formules (52) et (67) (Chap. II) paraissent s'appliquer non seulement aux corps dissous, mais aux corps purs solides ou liquides. On trouvera quelques résultats nouveaux dans le Chapitre VI.

10° Ces résultats ne peuvent être évidemment considérés que comme approchés, car il faudrait opérer en se servant des raies ultra-violettes et augmenter la précision des mesures. D'ailleurs, la loi sur laquelle je me suis appuyé ne tient pas compte de toutes les actions mutuelles des particules. On conçoit la grande difficulté de tenter de telles expériences où l'absorption des rayons par le liquide dissolvant ou même par l'air peut prendre une importance actuellement encore mal connue [1]; il faudrait se guider sur des études préalables de l'absorption dans la région ultra-violette du spectre.

---

[1] Dans les recherches de Rubens et Nichols et de Paschen, la longueur d'onde des vibrations propres ultra-violettes est de l'ordre de grandeur de $0^{cm},1.10^{-5}$, longueur d'onde des rayons de Schumann, absorbables par l'air.

CHAPITRE VI.

ÉTUDE EXPÉRIMENTALE DE LA RÉFRACTION ET DE LA DISPERSION DES CORPS ORGANIQUES PURS OU DISSOUS.

§ I. — Recherches sur la constitution d'un composé chimique à l'aide des propriétés optiques.

Depuis longtemps les chimistes utilisent les propriétés optiques des corps organiques pour en déduire l'assurance qu'une formule de constitution établie par voie de synthèse ou vérifiée par voie de substitution est bien exacte. Les propriétés optiques qu'on peut utiliser le plus commodément sont la réfraction et la dispersion que les chimistes désignent souvent sous le nom de propriétés *spectrométriques*. Je vais essayer de montrer pourquoi la réfractométrie a pris une grande importance en Chimie organique.

48. *Grandeurs spectrométriques utilisées.* — 1° Je suppose d'abord qu'il s'agit d'un *corps organique pur à l'état liquide. Son indice de réfraction* n_D par rapport à la raie D du sodium (λ moyen $= 589^{\mu\mu},3$) étant déterminé à l'aide d'un réfractomètre, si l'on mesure sa densité d, on pourra définir son *pouvoir réfringent spécifique* R par la formule de Lorentz qui, dans les théories physiques les plus modernes, paraît avoir la signification la plus précise

$$R = \frac{n_D^2 - 1}{(n_D^2 + 2)d}.$$

La *réfraction moléculaire* (ou pouvoir réfringent moléculaire) sera alors le produit du pouvoir réfringent spécifique par le poids moléculaire du corps

$$R_M = MR = \frac{M}{d}\frac{n_D^2 - 1}{(n_D^2 + 2)}.$$

S'il s'agit d'un élément, la *réfraction* atomique sera le produit du pouvoir réfringent spécifique R par la masse atomique A.

Supposons qu'on détermine cette réfraction moléculaire pour les raies α, β, γ de l'hydrogène, nécessairement, pour chacune de ces raies particulières du spectre visible, le corps aura une réfraction moléculaire particulière. De même qu'on pourra appeler *dispersion de α à γ* la différence des indices pour ces deux radiations, on pourra appeler *pouvoir dispersif spécifique* la différence des pouvoirs réfringents spécifiques pour chacune des raies

$$D_{\gamma-\alpha} = R_{(\gamma)} - R_{(\alpha)}.$$

Le *pouvoir dispersif moléculaire* entre les deux raies considérées sera alors

$$D_{M(\gamma-\alpha)} = MD_{\gamma-\alpha} = M(R_{M(\gamma)} - R_{M(\alpha)}) = \frac{M}{d}\left(\frac{n_\gamma^2 - 1}{n_\gamma^2 + 2} - \frac{n_\alpha^2 - 1}{n_\alpha^2 + 2}\right).$$

Les grandeurs spectrométriques presque uniquement considérées par les chimistes sont alors :

La *réfraction moléculaire pour la raie α et pour la raie* D, par exemple

$$R_{M(D)} = \frac{n_D^2 - 1}{(n_D^2 + 2)} \frac{M}{d},$$

désignée aussi par certains auteurs par le symbole M_D;

La *dispersion moléculaire* $\gamma - \alpha$

$$D_{M(\gamma-\alpha)} = \frac{M}{d}\left(\frac{n_\gamma^2 + 1}{n_\gamma^2 + 2} - \frac{n_\alpha^2 + 1}{n_\alpha^2 + 2}\right)$$

et, souvent aussi aujourd'hui, la dispersion moléculaire de β à α.

2° Si le corps est *solide*, à l'état pulvérulent ou cristallisé, il est possible d'avoir son action optique en le dissolvant dans un liquide approprié. Dissolvons, par exemple, un poids p_2 du corps d'indice n_2 et de densité d_2 dans un poids p_1 de solvant d'indice n_1 et de densité d_1. Si n et d sont l'indice et la densité de la solution obtenue, on pourra calculer, comme je l'ai montré précédemment, le pouvoir réfringent spécifique *du corps dissous* par la formule des solutions

$$\frac{(p_1 + p_2)}{d} \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = \frac{p_1}{d_1} \frac{n_1^2 - 1}{n_1^2 + 2} + \frac{p_2}{d_2} \frac{n_2^2 - 1}{n_2^2 + 2}.$$

On peut d'ailleurs s'arranger pour que $p_1 + p_2 = 100$ grammes et déduire alors le pouvoir réfringent spécifique inconnu du corps

étudié à l'état dissous de la formule précédente et des déterminations des indices et densités du solvant et de la solution.

Voici un Tableau donné tout récemment par M. Hubbard pour les *solvants purs*.

Indices et dispersions de quelques solvants purs. $\theta = 25°$ C.

	N_α.	N_D.	N_β.	N_γ.
Méthylal	1,34870	1,35038	1,35444	1,35783
Sulfure de carbone	1,61440	1,62357	1,64830	1,67073
Acétone	1,35447	1,35633	1,36106	1,36502
Chloroforme	1,44057	1,44309	1,44932	1,45455
Acétate d'éthyle	1,36822	1,37005	1,37455	1,37826
Iodure d'éthyle	1,50534	1,50992	1,52158	1,53160
Benzène	1,49330	1,49794	1,50985	1,52015
Acide acétique	1,36779	1,36976	1,37442	1,37818
Tétrachlorure de carbone	1,45464	1,45732	1.46400	1,46954

La *réfraction moléculaire* sera alors, pour la raie D,

$$R_{M(D)} = M\frac{p_2}{d_2}\frac{n_2^2-1}{n_2^2+2} = M\left(\frac{p_1+p_2}{d}\frac{n^2-1}{n^2+2} - \frac{p_1}{d_1}\frac{n_1^2-1}{n_1^2+2}\right)_D.$$

La *dispersion moléculaire* sera, entre les raies α et γ,

$$D_{M(\gamma-\alpha)} = M\left[\frac{p_1+p_2}{d}\left(\frac{n_\gamma^2-1}{n_\gamma^2+2} - \frac{n_\alpha^2-1}{n_\alpha^2+2}\right) - \frac{p_1}{d_1}\left(\frac{n_{1\gamma}^2-1}{n_{1\gamma}^2+2} - \frac{n_{1\alpha}^2-1}{n_{1\alpha}^2+2}\right)\right].$$

On devrait à l'avenir, et c'est la règle que j'ai adoptée dans les Tableaux numériques des Tables internationales, désigner par R_G la réfraction spécifique déduite de la loi de Gladstone et par R_L celle déduite de la loi de Lorentz. On a adopté depuis pour les Tables de Constantes de la Société de Physique les symboles R_n et R_{n^2}, que je trouve encore préférables.

Il y a lieu de rappeler ici que pour avoir des valeurs exactes des grandeurs précédentes, réfraction et dispersion moléculaires, il est nécessaire, puisque les erreurs offrent le risque de s'ajouter, de se mettre à l'abri des variations de température. La meilleure manière d'opérer est de placer les flacons à densité dans un vase recueillant l'eau des conduites de ville lorsqu'elle a circulé autour de la cuve du réfractomètre.

D'autre part, on peut se demander s'il est légitime, comme je l'ai déjà exposé, de dire que la réfraction moléculaire est la même

à l'état solide qu'à l'état dissous. Si le corps est liquide, on peut vérifier s'il y a une différence entre sa réfraction moléculaire à l'état non dissous et celui qu'on obtient à l'état dissous. En général, on n'a pas de grands écarts. Par exemple, une solution de phénol de titre 3,76 pour 100 donne, pour le corps dissous, $R_{M(L)} = 0{,}298$ (Baiier). Le phénol liquide a comme constante $n_D = 1{,}5500$, $d = 1{,}070$, c'est-à-dire qu'on a, pour le calcul, pour le corps non dissous : $R_{M(L)} = 0{,}298$. Cependant l'action du solvant est parfois manifeste et je ne crois pas qu'on puisse nécessairement attribuer au corps en solution la même constitution qu'au corps non dissous. Je reviendrai d'ailleurs plus loin sur ce point.

49. *Lois d'additivité. Exceptions. Modules optiques.* — Les premières recherches réfractométriques faites en Chimie organique l'ont été avec le pouvoir réfringent moléculaire $M\frac{n^2-1}{d}$ tiré de la loi de Newton ; mais celui-ci fut bientôt remplacé par le pouvoir réfringent moléculaire $M\frac{n_D-1}{d}$ ou $M\frac{n_A-1}{d}$ (raies D et A du spectre solaire) déduit de la loi de Gladstone ou $M\frac{n_\infty-1}{d}$ ou $M\frac{A-1}{d}$ (n_∞ est l'indice de réfraction lorsque, dans la formule de Cauchy $n = A + \frac{B}{\lambda^2} + \frac{C}{\lambda^4}$, on fait $\lambda = \infty$; on a alors $n_\infty = A$).

On obtiendrait évidemment des conclusions identiques avec la loi de Lorentz et je me contenterai de les donner avec la formule la plus simple, c'est-à-dire la loi de Gladstone.

Les résultats, d'après les recherches de Gladstone et de ses élèves, de Landolt, Haagen, Kanonnikoff, etc., furent les suivants :

1° La valeur de la réfraction moléculaire est sensiblement la même pour des composés métamères, c'est-à-dire de même formule chimique globale.

Exemples :

Formule chimique.	M.	Corps.	R_M.
$C^3H^6O^2$.	74	Acide propionique CH^3-CH^2-COOH	28,57
		Acétate de méthyle $CH^3-CO-OCH^3$	29,36
		Formiate d'éthyle $H-CO.O.CH^2.CH^3$	29,18
$C^4H^8O^2$.	88	Acide butyrique $CH^3-CH^2-CH^2-COOH$	36,22
		Acétate d'éthyle $CH^3-CO-O.CH^2.CH^3$	36,17

2° Pour les corps polymères (de façon réelle ou fictive) les réfractions moléculaires sont entre elles comme les nombres fixant le degré de polymérisation.

Exemples :

Aldéhyde C^2H^4O	$R_M = 18,58$
Acide butyrique $(C^2H^4O)^2 = C^4H^8O^2$	$36,26 (2 \times 18,58 = 37,16)$
Acétone C^3H^6O	$26,12$
Acide caproïque $(C^3H^6O)^2 = C^6H^{12}O^2$	$51,61 (2 \times 26,12 = 52,24)$

3° On peut alors faire des mélanges qui donnent un résultat identique à celui que fournirait un corps de même constitution globale.

Exemples :

$$C^2H^4O^2 + C^4H^8O^2 = 2(C^3H^6O^2)$$

acide acétique + acide butyrique = 2 (acide propionique)

$R_M =$ (mélange) 28,69 — 28,57

$$C^2H^6O + CO^2H^2 = C^3H^8O^3$$

alcool + acide formique = glycérine

$R_M =$ (mélange) 34,59 — 34,32

4° En comparant les valeurs de la réfraction moléculaire dans des séries homologues, on voit que les différences d'un terme à l'autre sont à peu près constantes ; pour une augmentation de CH^2 dans la formule le pouvoir réfringent augmente de 7,6.

Exemples :

	R_M.	
Alcool méthylique CH^3OH	13,20	
» éthylique C^2H^5OH	20,80	7,6
» propylique C^3H^7OH	28,40	7,6
» butylique C^4H^9OH	36,11	7,7
» amylique $C^5H^{11}OH$	43,60	7,5
Acide formique $H - CO^2H$	13,6	
» acétique $CH^3 - CO^2H$	21,2	7,6
» propionique $C^2H^5 - CO^2H$	28,8	7,6
» butyrique $C^3H^7 - CO^2H$	36,4	7,6
» valérique $C^4H^9 - CO^2H$	44,09	7,7

Récemment, P. Rohland a indiqué la réfraction moléculaire suivante pour CH^2 tirée :

du décane	8,04	Moyenne 7,77
de l'undécane	7,73	
du duodécane	7,56	

F. Eisenlohr a également donné la valeur de la réfraction moléculaire de CH^2 pour la loi de Lorentz et nous la reproduirons ici pour la raie D tirée des composés suivants :

Carbures	4,624
Aldéhydes et cétones	4,626
Sels	4,613
Alcools	4,634
Éthers	4,605
Moyenne	4,620

5° Si l'on compare des corps dont les formules ne diffèrent que par un atome de carbone, on trouve des différences variant de 4,75 à 5,43 ; moyenne, $C = 5,09$.

6° Deux corps différant l'un de l'autre par H^2 ont des réfractions moléculaires dont la différence est à peu près constante et varie entre 2,66 et 2,12 ; moyenne, $H^2 = 2,39$; $H = 1,20$.

7° Comme on a trouvé $CH^2 = 7,6$, si ce que nous avons vu est suffisamment exact $CH^2 - H^2 = C = 7,6 - 2,4 = 5,2$ alors qu'on a trouvé ci-dessus 5,1.

8° De la réfraction moléculaire d'un acide gras $C^n H^{2n} O^2$ retranchons $n \times CH^2 = n \times 7,6$, la différence donnera : $O^2 = 6,00$; $O = 3,00$.

9° Les chiffres trouvés pour C, H et O ne diffèrent pas beaucoup de ceux trouvés directement sur les corps à leur état ordinaire :

C (diamant)	4,86	Raie H_α
H (gaz)	1,30	»
O (gaz)	2,90	»

10° Tous ces résultats conduisent à cette conclusion :

Dans une molécule complexe, chaque atome constituant agit sur la lumière pour son propre compte et la réfraction totale de la molécule est la somme des réfractions des atomes. On peut donc

calculer pour un corps de formule quelconque $C^m H^n O^p$ la réfraction moléculaire par la formule

$$R_M = m \times 5,0 + n \times 1,3 + p \times 3,0.$$

Exemples :

	R_M calculée.	R_M observée.
$CH^3.OH$	13,2	13,2
$H.COOH$	13,6	13,6
$CH^3.COOH$	21,2	21,2

11° Tandis que certains chimistes déterminent encore aujourd'hui la réfraction moléculaire d'après la loi de Gladstone parce qu'elle est plus simple, Brühl, considérant que la loi de Lorentz est d'une signification théorique plus exacte, reprenait toute une série de déterminations d'indices de composés pour en déduire la valeur $\frac{M}{d}\frac{n^2-1}{n^2+2}$ de la réfraction moléculaire calculée sur le corps pur ou d'après sa solution. Ce travail est considérable et, en suivant le même chemin que celui que nous avons précédemment tracé, il arrivait également à *une loi d'additivité donnant la réfraction moléculaire d'un composé saturé en fonction des réfractions atomiques* qu'on peut alors appeler *les modules optiques* des atomes. La réfraction moléculaire est la somme des réfractions atomiques.

Cependant Gladstone avait déjà signalé une anomalie aux lois d'additivité, établies en somme avec les corps de la série grasse, lorsqu'on passait des composés complets de la série grasse aux composés incomplets ou aux composés aromatiques. Brühl reconnut après lui qu'un atome pouvait alors avoir plusieurs modules suivant son mode de liaison. Par exemple l'oxygène — O —, analogue à O de l'oxhydrile OH, aura une réfraction moléculaire différente de l'oxygène O =, analogue à O de l'aldéhyde $CH^3 - C\begin{smallmatrix}//O \\ \backslash H\end{smallmatrix}$ ou de l'acétone $\begin{smallmatrix}CH^3\backslash \\ CH^3/\end{smallmatrix}C=O$.

De même le carbone, — C — dans les composés complets, C = dans les composés éthyléniques, ou C ≡ dans les composés acétyléniques, a plusieurs réfractions moléculaires.

Schroëder a montré que les composés allyliques en C^3 ont le

même équivalent de réfraction que les composés saturés correspondants en C^3; chaque double liaison augmente donc la réfraction moléculaire de deux valences de réfraction, en appelant *valence de réfraction* la valeur équivalente à celle de chaque atome de H enlevé. Chaque double liaison augmentait ainsi la réfraction moléculaire de 2,0, quantité qu'il suffisait d'ajouter à la réfraction moléculaire inexacte pour avoir la réfraction moléculaire vraie. sensiblement égale à celle observée.

En tenant compte de ces particularités, qui s'étendent aux composés azotés, Brühl pour les raies H_α, H_β, H_γ et Conrady pour la raie D établirent, pour les éléments, des Tables de modules donnant leur valeur exacte en tenant compte de leur mode de liaison.

Brühl a même donné la dispersion moléculaire ($\gamma - \alpha$) et ainsi a pu se vérifier une loi d'additivité pour les pouvoirs dispersifs moléculaires, analogue à celle indiquée antérieurement par Barbier et Roux surtout pour les composés de la série grasse, cette loi subissant des perturbations lorsqu'il y a des liaisons éthyléniques.

Voici quelques modules, d'après Brühl et Conrady et ceux calculés tout récemment par Eisenlohr :

Réfraction atomique des éléments ($A \times R_L$).

BRÜHL ET CONRADY.

Éléments.	α.	D.	γ-α.
— C —	2,363	2,501	0,039
= C = C	1,836	"	0,23
— C ≡ C —	2,22	"	0,19
H	1,103	1,051	0,036
O =	2,328	2,287	0,086
— O —	1,506	1,521	0,019
O <\	1,655	1,683	0,012
O(NOH)	1,535	1,565	0,015
N(CN)	3,176	3,056	0,084
N(NOH)	3,921	3,935	0,251
N (uni par une seule liaison à C)	2,76	"	0,19
Cl	6,014	"	0,176
Br	8,863	"	0,348
I	13,808	"	0,774

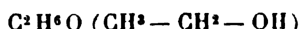
EISENLOHR.

Éléments.	A × R_L pour les raies H_α.	D.	H_β.	H_γ.
Oxygène dans CO	2,189	2,211	2,247	2,267
» OH	1,522	1,525	1,531	1,541
» éther	1,639	1,643	1,649	1,662
Hydrogène dans paraffine.	1,130	1,135	1,151	1,159
» alcools	1,055	1,065	1,080	1,086
» (moyenne)	1,092	1,100	1,115	1,122
Carbone	2,413	2,418	2,438	2,466
Chlore dans chlorures	5,933	5,967	6,043	6,101
» H Cl	6,310	6,336	6,430	6,508
Brome	8,803	8,865	8,999	9,152
Iode	13,757	13,900	14,224	14,521
Groupe éthylénique	1,686	1,733	1,824	1,893
» acétylénique	2,328	2,398	2,506	2,538
Azote N — C	2,309	2,322	2,368	2,397
» N — $(C)_2$	2,475	2,499	2,561	2,603
» N — $(C)_3$	2,807	2,840	2,940	3,000
» N ≡ C	3,054	3,070	3,108	3,129

On remarquera combien la seconde Table est plus logique que la première, puisque les modules *augmentent* bien lorsque la longueur d'onde *diminue*, ce qui n'est pas toujours le cas pour la première Table et est dû, d'après moi, à la combinaison de deux Tables d'auteurs différents. Toutefois la précision des résultats d'Eisenlohr paraît encore un peu exagérée, les modules optiques pouvant être au plus indiqués avec deux décimales exactes si l'on tient compte des erreurs de mesure maximum.

Ainsi donc il apparaissait bien que la réfraction moléculaire pouvait être envisagée comme une propriété additive pourvu que chaque atome fût considéré comme ayant une réfraction propre suivant la classe de composés dans laquelle il entrait. Cependant on a dû, pour certains éléments, augmenter considérablement le nombre de modules pour satisfaire à la loi d'additivité. C'est ainsi que l'azote, sans le compter dans les groupements tels que NO^2, NO^3, n'a pas moins de 17 modules différents. Il ne faut pas oublier également de tenir compte du module de liaison.

Par exemple, pour l'alcool éthylique



$$C^2H^6O\ (CH^3 - CH^2 - OH)$$

C^2	=	5,0
H^6	=	6,3
— O —	=	1,52
calculé		12,82 trouvé à 20° 12,88

Par exemple, pour l'alcool allylique



$$C^3H^6O\ (CH^2 = CH - CH^2 - OH)$$

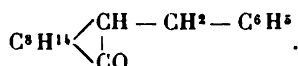
3C	=	7,5
6H	=	6,3
— O —	=	1,5
Liaison |=	=	1,7
calculé		17,0 trouvé à 20° 16,95

Il serait impossible de donner ici complètement les travaux de Chimie pure dans lesquels les auteurs ont utilisé la loi précédente pour établir la formule de constitution d'un composé chimique ou pour choisir entre deux formules que l'analyse chimique rend possibles. Je me contenterai de rappeler ici parmi tant d'autres les travaux de Brühl utilisant les propriétés optiques pour établir la constitution du nitrosoalcoylméthane et de l'anthranile, ou donnant une relation entre les constantes spectrométriques et la constitution chimique de l'épichlorhydrine, de l'aldéhyde éthylique, de la paraldéhyde et aussi du benzène. On peut citer aussi le travail de Gladstone établissant qu'il n'y a pas de double liaison dans la molécule du camphre, etc.

50. *Autres exceptions à la loi d'additivité des modules. Exaltation de réfraction et de dispersion moléculaires.* — La règle de Brühl, ainsi qu'on appelle le *mode de calcul de la réfraction moléculaire* d'après les modules, ne suffit cependant pas quand on passe des composés benzéniques aux dérivés de la naphtaline et du phénanthrène qui fournissent toujours un résultat plus grand, par l'observation directe, que par le calcul.

Dans la série du camphre, M. Haller mit en évidence des anomalies qui devaient plus tard s'étendre à d'autres composés et s'opposer ainsi à la généralisation de la règle de Brühl à moins d'étendre

à la liaison la notion de module. En traitant, par exemple, le camphre droit par le chlorure de benzyle, M. Haller obtint le *benzylcamphre droit*



Gladstone mesurant les constantes optiques de ce corps dissous dans le toluène trouva pour les raies A, D, F, H du spectre et en employant la loi de Gladstone

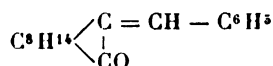
Poids de substance pour 100.	MR_A.	MR_D.	MR_F.	MR_H.	MD_{H-A} moyenne.
6,6	122,83	125,69	128,81	132,62	9,75
9,3	123,34	126,36	127,69	133,05	

Le calcul donne pour

$$MR_A = 123,6 \qquad \text{et} \qquad MD_{H-A} = 7,88.$$

Ce corps présente donc une dispersion moléculaire anomale, mais une *réfraction moléculaire normale;* et à cause de l'incertitude beaucoup plus grande qui règne sur la première grandeur que sur la seconde, il faut surtout retenir le deuxième résultat.

Au contraire, si l'on traite le camphre par l'aldéhyde benzylique ou benzoïque on obtient le *benzylidène-camphre droit*



donnant en solution toluénique les constantes spectrométriques suivantes (Gladstone, *loc. cit.*) :

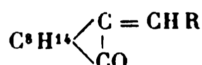
Poids pour 100.	MR_A.	MR_D.	MR_F.	MR_H.	MD_{H-A}.
9,00	128,27	»	136,67	145,71	17,44
19,94	130,42	134,55	139,26	»	»
20,70	130,09	133,69	138,19	»	»

Le calcul donne

$$MR_A = 123,20, \qquad MD_{H-A} = 8,60,$$

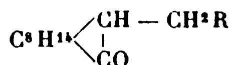
c'est-à-dire une *réfraction moléculaire* et *une dispersion moléculaire anomales*. On ne peut attribuer ce résultat qu'à la présence de la liaison éthylénique ; une double liaison dans ce groupe a apporté une notable perturbation à la loi d'additivité.

Plus tard, MM. Haller et Muller ont étudié en solution toluénique les constantes spectrométriques d'un certain nombre de molécules qui peuvent se représenter par la formule générale



R = C^6H^5 benzylidène-camphre
$C^6H^3O^2CH^2$ pipéronal-camphre
$C^6H^4C^3H^7$ cuminal-camphre
$C^6H^4O\,CH^3$ métoxybenzylidène-camphre
(*m*, *o*, ou *p*).

L'addition de ces diverses aldéhydes au camphre a pour effet d'augmenter la réfraction et la dispersion moléculaires, ainsi d'ailleurs que le pouvoir rotatoire. D'ailleurs, en opérant sur des produits d'hydrogénation de ces combinaisons, c'est-à-dire sur les alcoyl-camphres



les mêmes auteurs trouvent une bonne concordance entre les nombres observés et calculés; on voit donc ainsi encore nettement l'influence de la double liaison qui lie le camphre au reste aldéhydique.

Lorsque la réfraction moléculaire calculée à l'aide de la formule chimique et des modules, comme on l'a indiqué précédemment, diffère de la réfraction moléculaire observée, on dit qu'il y a *exaltation de réfraction moléculaire*. Le symbole adopté est E.M et le nombre est précédé du signe + ou du signe — suivant que la réfraction moléculaire observée est plus grande ou plus petite que la réfraction moléculaire calculée. Par exemple $E.M_D$ veut dire que l'on considère l'exaltation pour la raie D.

On appelle *exaltation spécifique* l'exaltation rapportée au poids moléculaire 100.

On dira de même qu'il y a *exaltation de dispersion moléculaire* entre deux raies α et γ lorsque les valeurs calculées par rapport aux valeurs observées seront plus grandes ou plus petites, ce qui sera indiqué par les signes — ou +. On donne aussi en général, comme on le verra plus loin dans les Tableaux ci-après,

l'exaltation de dispersion en tant pour cent de la valeur de la dispersion calculée.

Dans les Tableaux suivants, par exemple, sur la ligne E.M se trouvent successivement les exaltations de réfraction moléculaire pour les raies α et D, les exaltations de dispersion moléculaire entre les raies β et α et les raies $\gamma - \alpha$; sur la ligne EΣ se trouvent les exaltations spécifiques de réfraction moléculaire pour les raies α et D et les exaltations procentuelles de dispersion moléculaire.

Pour faire comprendre l'utilité de ces grandeurs dans *la recherche de la constitution d'un corps,* nous allons donner quelques exemples d'après Roth et Eisenlohr. Comme dans tous les paragraphes suivants, il s'agit maintenant de la loi de Lorentz.

1° *Corps acyclique.* — On a trouvé pour formule brute d'un corps C^6H^{10} et l'on a reconnu qu'il y avait 2 liaisons éthyléniques, soit $C_6H_{10}|_2^=$ (1). La réfractométrie peut aider à trouver, s'il s'agit du 2-4-hexadiène $CH_3 - CH = CH - CH - CH - CH_3$ ou de son isomère, le diallyle $H_2C = CH - CH_2 - CH_2 - CH = CH_2$.

Dans le premier cas, on aura les résultats suivants qui montrent que le corps est anormal au point de vue de la loi d'additivité :

	$M\alpha$.	M_D.	$M\beta - M\alpha$.	$M\gamma - M\alpha$.
Observé.........	30,38	30,64	0,99	1,57
Calculé..........	28,77	28,97	0,65	1,03
E.M.............	+1,61	+1,67	+0,34	+0,54
EΣ..............	+1,96	+2,03	+52 %	+55 %

Dans le second cas, on voit que le corps, s'il a cette constitution, sera optiquement plus normal, l'absence d'exaltation étant la

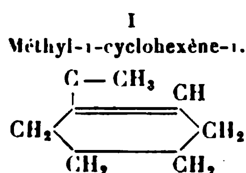
(1) On ne m'en voudra pas, je pense, d'avoir souvent respecté le texte et les formules des auteurs, bien que des conventions internationales, ignorées pour la plupart, permettront par la suite d'obtenir de l'uniformité dans ces questions. Voici les conventions qui paraissent devoir être employées dans la littérature internationale : 1° Le symbole de l'azote est N et non Az; 2° les chiffres figurant les nombres d'atomes dans les formules de constitution seront toujours mis à la partie inférieure de la lettre caractérisant l'atome. Par exemple, 2 atomes d'hydrogène auront pour symbole H_2 et non H^2; 3° on emploiera la dernière nomenclature chimique. A ce point de vue, il sera de la plus grande utilité de fixer, par une convention internationale, les symboles, notations, etc., des grandeurs spectrométriques utilisées, la façon de présenter les résultats. Car si l'on ne met un peu d'ordre dans une question aussi embrouillée, on risquera fort de ne plus s'y reconnaître du tout. Il faudra aussi répandre le plus possible les conventions adoptées.

caractéristique du fait que la loi d'additivité s'applique correctement.

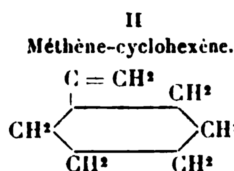
	Mα.	M_D.	Mβ—Mα.	Mγ—Mα.
Observé.........	28,80	28,99	0,63	1,00
Calculé..........	28,77	28,97	0,65	1,03
E.M.............	+0,03	+0,02	—0,02	—0,03
EΣ..............	+0,04	+0,03	—3 °/o	—3 °/o

2° *Corps cyclique.* — On a trouvé comme formule brute de constitution d'un corps C_7H_{22}, ce corps étant de la série cyclique et ayant une double liaison. On peut hésiter entre :

I
Méthyl-1-cyclohexène-1.



II
Méthène-cyclohexène.



On pourra choisir d'après les constantes réfractométriques suivantes :

		Mα.	M_D.	Mβ—Mα.	Mγ—Mα.
	Calculé pour C^7H^{12}|⁼....	31,69	31,86	0,59	0,94
	I observé..............	31,67	31,84	0,59	0,94
	II observé..............	32,11	32,31	0,63	1,00
I	E.M...............	—0,02	—0,02	0 °/o	0 °/o
I	EΣ................	—0,02	—0,02	0 °/o	0 °/o
II	E.M...............	+0,42	+0,45	+0,04	+0,06
II	EΣ................	+0,44	+0,47	7 °/o	+6 °/o

On voit que le premier corps, au point de vue de la loi des modules optiques est normal, et le second anormal.

51. *Étude optique de la tautomérie.* — Il est prouvé, par des actions chimiques, que si l'on a plusieurs corps isomères répondant à une même composition centésimale, c'est-à-dire à une même formule brute de constitution, ceux-ci présentent des différences de stabilité surtout en solution. En particulier, l'élévation de température, au delà de la dissociation, suivie d'un abaissement de température paraît faire tendre les formes instables vers la stabilité, et ce phénomène est en général irréversible. On peut donc admettre

qu'il se produit, non seulement par variation de température mais dans d'autres conditions physiques que celle-ci, des migrations moléculaires réversibles ou non tendant à produire tantôt une forme, tantôt l'autre ou même le mélange des deux, dans le cas de deux stades de stabilité possibles, comme le déplacement du centre de gravité peut amener dans un système au point de vue mécanique des passages d'un état d'équilibre à un autre (Kling).

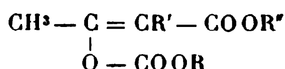
L'étude de la tautomérie consiste, en somme, en celle de ces migrations moléculaires possibles; par des moyens optiques, elle a été résolue pour la première fois par Brühl sur l'éther acétylacétique $CH^3 - CO - CH^2 - CO - O - C^2H^5$ ou son dérivé sodé. Étant donné que presque tous les corps à propos desquels il est question de tautomérie présentent la *fonction cétonique,* c'est-à-dire que leur formule contient le groupe CO — CH, qu'ils soient cétoniques ou aldéhydiques, il s'agit de savoir si, dans les isomères, un atome d'oxygène fait partie d'un groupement carboxyle $C = O$ ou d'un groupement hydroxylé C — OH. Or, le passage d'un de ces groupements à l'autre a pour conséquence la production d'une liaison éthylénique (double liaison entre deux atomes de carbone) et l'on sait par les expériences antérieures, en particulier celles de M. Haller, qu'un tel changement influe sur la réfraction moléculaire; on peut donc avoir un *composé cétonique* CO — CH ou un *composé énolique* $- C(OH) = C$ (du mot *éthénol* ou *énol*, venu de l'alcool hypothétique non saturé $- CH^2 = CH.OH$ dérivant de l'éthène). Le composé énolique peut, par exemple, avoir une réfraction moléculaire plus grande que celle du composé cétonique 1,01 environ pour la raie α et de 0,94 pour la raie D; de même la dispersion moléculaire $D_M(\gamma - \alpha)$ de l'énol surpasse de 0,16 la dispersion moléculaire du cétol.

Si l'on veut savoir si une substance se rapproche de l'un ou de l'autre *desmotrope* (on appelle ainsi les deux formes tautomères, énolique et cétonique) on comparera sa réfraction moléculaire avec celle de chacun des desmotropes, suivant qu'elle sera égale à l'une ou l'autre ou intermédiaire on aura pour la substance une constitution énolique ou cétonique, ou un mélange des deux.

Si l'on ne considère que la réfraction moléculaire, on ne pourra pas toujours conclure quelque chose de bien net de sa variation, à cause de son changement (décroissance) avec la température. La

dispersion moléculaire varie au contraire très peu avec la température et beaucoup avec la constitution du corps; le rapport $\frac{D_E - D_C}{D_C}$ est plus grand que le rapport $\frac{R_E - R_C}{R_C}$. Si la dispersion moléculaire ou ce rapport varient avec la température, c'est que le corps aura changé de constitution et le sens de la variation montrera la cétonisation ou l'énolisation.

C'est ainsi que Brühl a pu démontrer que les éthers méthyl- et éthylacétylacétiques sont des combinaisons cétoniques ainsi que les éthers correspondants des acides méthyl- et éthylacétylacétiques; que lorsqu'on introduit un groupe CO OR dans l'éther acétylacétique et ses dérivés, on a des composés de forme énolique



$$\begin{array}{l} CH^3 - C = CR' - COOR'' \\ \quad\quad\;\; | \\ \quad\quad\;\; O - COOR \end{array}$$

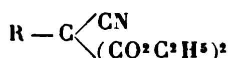
D'après Claisen les éthers des acides cétoniques en 1 — 3 ou les dicétones en 1 — 3 s'énolisent par l'introduction de radicaux électronégatifs et d'autant plus que le caractère négatif est plus prononcé; s'il en est ainsi, l'acétylacétone, qui est de l'éther acétylacétique dans lequel CO — CH^3 remplace CO^2 — C^2H^5, est tautomérisé; l'acétylacétone n'est pas optiquement une dicétone, ce que l'expérience confirme.

MM. Haller et Muller ont étudié également à ce point de vue les acides méthiniques. On appelle ainsi les corps acides qui résultent de l'introduction de radicaux négatifs (tels que CN) dans des molécules neutres comme le camphre, les éthers acylacétiques, maloniques.

L'étude optique de 14 composés a montré que ces acides se rapprochent plus de la forme énolique que de la forme cétonique tautomère. Mais il y a un écart notable et de même sens entre les nombres trouvés et les nombres calculés pour la réfraction moléculaire et la dispersion moléculaire, sans doute parce que quelques composés contiennent dans le même méthane trois groupements négatifs, 2 CO et 1 CN. Les auteurs pensent, en effet, que l'accumulation de radicaux négatifs exalte non seulement la fonction acide des corps mais encore leur réfraction et leur dispersion. Les quelques exemples suivants montrent que l'écart observé est supérieur à l'erreur expérimentale possible.

Corps.	R_M (D) forme énolique calc.	obs.	Diff.	R_M (γ-α) calc.	obs.	Diff.
$CH^3 - CO - CH - (CN) COO CH^3$.	32,62	34,12	1,50	0,92	1,63	0,71
$C^2H^5 - CO - CH (CN) COO CH^3$..	37,22	38,64	1,42			
$C^2H^5 - CO - CH(CN) CO OC^2H^5$.	37,22	39,01	1,79	1,03	1,66	0,63

Comme des considérations purement chimiques montrent que certains corps comme les éthers cyanomaloniques



sont à molécule non énolisée, on peut avoir un mélange de la forme cétonique et de la forme énolique.

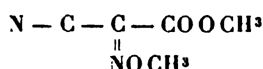
M. Kling a démontré que l'acétol anhydre ou acétylcarbinol $CH^3 - CO - CH^2 - OH$ n'est pas susceptible de tautomérie et que c'est seulement au cours de sa dissolution qu'il est capable de s'isomériser comme cela se produit fréquemment dans des molécules complexes à multiples fonctions.

Plus récemment, MM. Haller et Baüer ont étudié, d'après des déterminations expérimentales qu'ils ont bien voulu me confier, la question de l'isomérie du diphénylcamphométhane. Le corps fondant à 106-107° a une réfraction moléculaire pour la raie D de 98,39; celui fondant à 136-137° donne par l'observation $R_M = 98,97$. La réfraction moléculaire calculée pour $C^{23}H^{26}O'' |_6^=$ est 97,35 et pour $C^{23}H^{26}O' |_7^=$ 98,29.

L'étude des acides oxybenzoïques, faite par M. Baüer a montré que la méthode optique donne des résultats pour la recherche des différences de structure moléculaire entre des isomères ayant même constitution. L'acide en para s'écarte des acides en ortho et méta, le premier s'accordant mieux avec la forme énolique et les deux autres avec la forme cétonique. A signaler également les expériences toutes récentes de Smedley sur les β-dicétones en solution chloroformique, la benzylidène-acétone, la benzylidène-acétophénone, la cinnamylidène-acétone, etc.

52. ***Influence des radicaux négatifs sur la réfraction moléculaire et sur la dispersion moléculaire.*** — La conclusion importante précédente concernant les radicaux négatifs peut découler

non seulement des travaux de MM. Haller et Muller mais encore de recherches antérieures de M. Muller et postérieures de M. Brühl. Cet écart entre la réfraction moléculaire réelle et la réfraction moléculaire théorique fut en effet mise en évidence par le premier savant dans les corps qui renferment simultanément des radicaux cyané et isonitrosé ; par exemple, les corps renfermant la fonction acide oximidée, les éthers oximidocyanacétiques. Ainsi le dérivé diméthylé



$R_{M(D)}$			$D_M (\gamma - \alpha)$		
calc.	obs.	Diff.	calc.	obs.	Diff.
31,39	32,99	1,65	0,86	1,46	0,60

Plus tard Brühl constata le fait, confirmé également par les recherches de MM. Haller et Muller, dans les molécules renfermant une double liaison sur un groupe carboxyle ou plusieurs radicaux négatifs. M. Baüer, soit seul, soit en collaboration avec M. Haller ou M. Muller, a étudié, au point de vue optique, la fonction isonitrosée contenant le radical oximidé N O H ou des molécules contenant, en même temps que ce radical, d'autres radicaux négatifs. Voici les principales conclusions de son intéressant travail.

On peut grouper les corps étudiés en quatre sections (*voir* le Tableau ci-dessous) :

1° L'acétoxime, qui ne contient que des radicaux hydrocarbonés, ne donne pas d'exaltation de réfraction moléculaire ;

2° L'éther et l'acide α-isonitrosopropionique montrent déjà l'influence de la négativité du radical ; le radical carboxyle, plus négatif que le second, exalte davantage la réfraction moléculaire ;

3° La troisième section montre l'action importante du radical acétyl qui n'est égalée que par la présence simultanée de deux groupes carboxyméthyles (nitrosomalate de méthyle) ;

4° Dans la quatrième section, le groupe N O H est accompagné de deux radicaux négatifs et l'exagération croît en même temps que la négativité.

TABLEAU MONTRANT LA RELATION ENTRE LA NÉGATIVITÉ ET L'ACCROISSEMENT DE RÉFRACTION MOLÉCULAIRE.

	Différences.		
	(α).	(D).	(γ − α).
Première section.			
$CH^3-\underset{\underset{NOH}{\|}}{C}-CH^3$	négligeable	négligeable	
Deuxième section.			
$CH^3-\underset{\underset{NOH}{\|}}{C}-COOC^2H^5$	0,31	0,35	0,35
$CH^3-\underset{\underset{NOH}{\|}}{C}-COOH$	0,55	0,58	0,20
Troisième section.			
$NOH=C\langle{COOCH^3 \atop COOCH^3}$	1,12	0,95	0,20
$C^8H^{14}\langle{C=NOH \atop \mid \atop CO}$	1,16	0,96	
$CH^3-CO-\underset{\underset{NOH}{\|}}{CH}$	1,00	1,00	0,54
$CH^3-CO-\underset{\underset{NOH}{\|}}{C}-CH^3$	0,96	1,02	0,37
Quatrième section.			
$CH^3-CO-\underset{\underset{NOH}{\|}}{C}-COOC^2H^5$...	1,48	1,34	0,39
$NOH=C\langle{COOH \atop COOH}$	1,75	1,67	0,54
$CN-\underset{\underset{NOH}{\|}}{C}-COOC^2H^5$..........	1,77	1,68	1,02
$CN-\underset{\underset{NOH}{\|}}{C}-COOH$.............	2,02	2,13	

Bien que la dispersion ne suive pas la réfraction à cause d'erreurs expérimentales plus importantes sur la première grandeur, la conclusion apparaît nettement : les radicaux négatifs agissent sur les pouvoirs réfringent ou dispersif dans l'ordre dans lequel les rangent les chimistes, avec, en tête, le radical cyané. Il faut cependant, au minimum, la présence simultanée de deux de ces

radicaux pour que l'exaltation imprimée à la réfraction soit appréciable. M. Baüer a pu mettre ainsi en évidence la négativité du groupement phényl.

Dans toutes ces recherches apparaît *une influence possible du dissolvant sur la réfraction moléculaire*. L'eau, par sa seule présence, n'augmente pas la réfraction moléculaire, tandis que l'alcool paraît susceptible d'exalter la réfraction d'une façon indépendante de la concentration alcoolique de la solution ; nous en verrons un autre exemple un peu plus loin.

M. Moureu a étudié la *série acétylénique* et a mis en évidence des différences entre les réfractions ou dispersions moléculaires observées et calculées semblables à celles observées dans la série éthylénique. Il est arrivé aux conclusions suivantes :

1° L'exaltation de la réfraction moléculaire croît bien à mesure que des radicaux négatifs ajoutent leur liaison à celle du groupe acétylénique dans la molécule composée :

Corps.	Exaltation pour la raie D.
Œnanthylidène (considéré comme normal).......	0
Acétal..	0,334
Éther méthylique................................	0,897
Acide...	1,35
Nitrile...	1,666

2° Le phénylacétylène et tous ses dérivés présentent des exaltations de la réfraction moléculaire notablement supérieures à celles des composés correspondants de la série grasse ;

3° Le voisinage immédiat de deux liaisons acétyléniques exalte la réfraction moléculaire beaucoup plus que le voisinage des groupements les plus électro-négatifs ; l'énorme exaltation du *diphényldiacétylène* qui est égal à 12,856, *pour la raie* D, ne laisse aucun doute à ce sujet ;

4° Le voisinage d'une liaison éthylénique et d'une liaison acétylénique (butylène-phénylacétylène) exalte considérablement la réfraction ; l'exaltation est de 4,269 ;

5° Les exaltations de la dispersion moléculaire sont très élevées dans les composés aromatiques où ils dépassent parfois 2 unités (cas du butylène-phénylacétylène) ;

6° Le benzène n'exagère pas la réfraction ou la dispersion

moléculaire en tant que dissolvant. L'acétone paraît, au contraire, les exalter.

Dans une étude sur la réfraction moléculaire de composés azoïques, M. H. Duval a surtout montré deux points importants :

1° Il y a dans cette série de corps la confirmation de nouveaux cas d'exaltation du pouvoir réfringent moléculaire. L'exaltation de réfraction moléculaire de l'endobisazodiphénylméthane-*p*.-*p*.-dicarbonate d'éthyle dissous dans le phénol à 50° atteint la valeur élevée de 10,17;

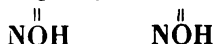
2° Si l'on compare les résultats obtenus avec les composés azoïques dissous ou fondus, on voit également que la température agit en augmentant faiblement mais progressivement la valeur de la réfraction moléculaire et l'on constate aussi que le phénomène de surfusion est sans action notable.

Il est intéressant de rapprocher ce résultat de celui de Pulfrich sur la non-influence de la surfusion de l'eau.

Récemment, MM. L. Tchougaeff et P. Koch ont entrepris une étude réfractométrique de quelques glyoximes bisubstituées R′ — C — C — R″ et ont pu constater que tous les représentants



de ce groupe, en dissolution dans l'alcool éthylique ou dans la pyridine, présentent une exaltation régulière de la réfraction moléculaire. La valeur de cette exaltation qui est sensiblement constante dans la série grasse (1,30 environ pour la raie D), devient plus considérable dans la série aromatique (dans le cas des benzil-dioximes, elle atteint 2, 8 à 3, 4). Par contre, les dioximes de la série grasse contenant les groupements NOH en position β ou γ telles que, par exemple, CH^3 — C — CH^2 — C — CH^3 ne pré-



sentent aucune anomalie appréciable (écart 0,18).

La nature de cette anomalie est donc intimement liée à la position α des deux groupements NOH dans le système — C — C —



rappelant l'enchaînement conjugué de deux liaisons éthyléniques de M. Thiele C = C — C = C ainsi que les enchaînements analogues C = C — C ≡ C, C = C — C = O qui représentent la condition fondamentale d'exaltation. La valeur de l'exaltation augmente

d'ailleurs dans ce cas au fur et à mesure que le radical substitué est plus électro-négatif.

D'ailleurs, dans toutes les expériences précédentes, le toluène employé comme solvant ne change pas plus que le benzène la réfraction moléculaire, tandis que l'acétone paraît apporter une variation.

On peut faire plusieurs hypothèses d'ordre chimique ou physique pour expliquer cette action du dissolvant : combinaisons au moins temporaires des corps en dissolution, modifications de structure avec le milieu ou influence ionisante différente du solvant.

Peut-être pourrait-on aussi attribuer d'une façon générale l'exagération de la réfraction moléculaire à ce que, dans certains molécules, l'atome élémentaire n'a pas toujours la valence que nous lui attribuons : par exemple, comme l'a montré Mlle Ida Homfray dans une étude sur la diméthylpyrone et ses dérivés, on peut faire rentrer dans la règle générale ces composés anormaux en admettant que l'oxygène y est tétravalent et a un module différent de l'oxygène divalent ($O{=}{=}$: $R_\alpha = 1,979$, $R_D = 1,982$, $\gamma - \alpha = 0,035$).

Pour décider entre ces diverses hypothèses, de nombreuses expériences sont encore nécessaires.

53. *Méthode optique différentielle. Pseudo-acides.* — D'ailleurs, l'influence du solvant sur la constitution d'un corps organique peut être aussi mise en évidence par l'Optique à l'aide d'une méthode, dont le principe a été indiqué par M. Muller et qui a été tout d'abord appliquée par MM. Haller et Muller sous le nom de *méthode optique différentielle*, puis par de nombreux auteurs parmi lesquels MM. Baüer, Baüer et Muller, Brühl et Schrœder.

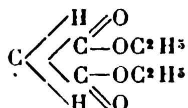
Voici le principe de cette méthode :

Si l'on compare la réfraction moléculaire du sel sodique et celle de l'acide générateur, autant que possible dans le même dissolvant et à des concentrations à peu près égales, les acides normaux (acides carboxylés, acide cacodylique) donnent pour la raie D une différence Δ comprise entre 1,4 et 1,9, égale en moyenne à 1,6, en tous cas toujours inférieure à 2. Pour certains corps à fonction acide, Δ dépasse notablement 2, ce qui indique que le sel a une autre constitution que l'acide correspondant et permet de caractériser ainsi le corps comme un *pseudo-acide*.

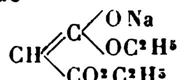
D'après cette règle, MM. Haller et Muller ont montré que la différence Δ entre les éthers sodés et les éthers malonique et propionylcyanacétique est : $\Delta = 3,90$ et $2,73$; pour les corps cyanés, Δ varie de 5,25 à 6,19. Il en résultera, par exemple, que la constitution de l'éther malonique, établie également par Hantzsch, sera



ou

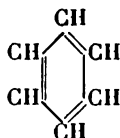


et celle de son sel de soude



La faiblesse du nombre 2,73 trouvé pour l'éther propionylcyanacétique sodé peut s'expliquer par le mélange des deux formes tautomères énolique et cétonique. L'alcool employé comme dissolvant tendrait à augmenter, dans certains cas, l'énolisation. En tous cas, tous ces corps seront des pseudo-acides.

Seront également des pseudo-acides, d'après M. Baüer, les acides isonitrosés, par exemple le camphre isonitrosé $\Delta_D = 4,03$, l'isonitrosocyanacétate de méthyle $\Delta_D = 4,07$; les composés cétoniques tels que le malonate d'éthyle $\Delta_D = 3,90$, le camphre cyané $\Delta_D = 5,40$ à $6,08$, enfin le phénol. A propos de ce dernier corps il résulte, des expériences de Brühl, qu'on ne saurait attribuer, au radical phényl existant dans le benzène et ses homologues, la formule de Kékulé



parce que la réfraction du benzène est, dans ce cas, plus petite que la valeur calculée, alors qu'elle devrait être plus grande, si les trois doubles liaisons et le caractère négatif du radical phényl agissaient comme on l'a vu précédemment.

Dans de récents Mémoires, Brühl et Schrœder ont étudié les combinaisons salines de corps organiques en dissolution, princi-

palement des corps tautomères et particulièrement de l'éther acétylacétique et de l'éther camphocarbonique. Ils ont utilisé la méthode optique différentielle de Muller.

La différence

$$\Delta = R_M(\text{Na R}) - R_M(\text{HR}),$$

ou

$$\Delta' = R_M(\text{alcoolat}) - R_M(\text{alcool}),$$

doit être constante si, dans la constitution de l'éther, on n'a pas eu de transposition moléculaire. S'il y a eu énolisation, la différence Δ doit devenir plus grande que la différence Δ'. Les résultats obtenus par cette méthode sont supérieurs à ceux trouvés par les méthodes spectrométriques précédentes.

Les auteurs ont étudié l'isomérisation de l'éther acétylacétique dans divers solvants [constantes de l'éther: point d'ébullition sous $11^{mm},5$, $73°,8$; $d_{16,6} = 1,0320$; $n_D = 1,42092$; $R_M(_D) = 31,77$ (Lorentz)]. Voici les principaux résultats :

Éther acétylacétique dissous dans	Pour 100.	$\frac{n^2-1}{n^2+2}\cdot\frac{M}{d}$. α.	D.	D_M. γ — α.
Rien	100	31,80	31,96	0,87
H^2O	6,960	31,61	31,76	0,77
	8,895	31,66	31,82	0,79
CH^3-OH	30,20	31,87	32,05	0,89
	56,68	31,83	31,98	0,86
$CHCl^3$	22,50	31,93	32,11	0,90
	44,01	31,89	32,95	0,88

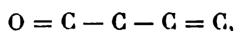
Il apparaît donc que l'influence du solvant est nulle, ainsi d'ailleurs que celle de la concentration.

Tout autre est la dissolution de l'éther dans l'éthylate de sodium en solution alcoolique à 12,63 pour 100.

Éther acétylacétique dissous dans	Pour 100.	$\frac{n^2-1}{n^2+2}\cdot\frac{M}{d}$. α.	D.	D_M. γ — α.
Rien	100	31,80	31,96	0,87
C^2H^5ONa dissous dans l'alcool	7,53	35,66	35,97	2,57
	11,58	35,53	35,83	2,43
	13,42	35,62	36,03	2,44
	19,25	35,38	35,77	2,45
	19,29	35,36	35,77	2,45

Si la concentration ne paraît pas avoir d'action sur la réfraction ou la dispersion moléculaire, en revanche il y a une différence très grande entre les pouvoirs réfringents et dispersifs de l'éther pur et de l'éther dissous.

L'éther acétylacétique pur ou en solution dans les milieux neutres existe seulement à l'état dissous sous la forme cétonique, celle-ci se transformant sous l'influence de l'éthylate de sodium en la forme énolique. L'éther camphocarbonique se comporte d'une façon tout à fait analogue. Les dérivés sodés de ces deux éthers sont des composés énoliques. Dans le passage de l'état d'éther à l'état de sel on doit donc admettre que la formule



$$O = C - C - C = C,$$

devient



$$O = C - C = C - C,$$

ce qui a toujours pour résultat de donner un accroissement considérable des propriétés optiques. Il y a lieu de citer ici les travaux tout récents de Hantzsch sur les éthers acétylacétique, méthylacétylacétique, éthyldiéthylacétique et de Hantzsch et Meisenburg sur les composés benzéniques. Voici quelques résultats :

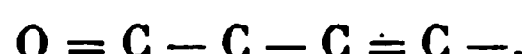
p-nitrophénol solvant.	$R_{M(D)}$.	*o*-nitrophénol solvant.	$R_{M(D)}$.
Alcool méthylique.....	38,04	Chloroforme..........	36,11
Acétone..............	37,84	Acétone..............	36,82
Butyrate d'isobutyle...	36,99	Alcool méthylique.....	36,89
Méthylate de K + alcool méthylique.........	47,72	Méthylate de K + alcool méthylique.........	39,73

Oxyazobenzol solvant.	$R_{M(\alpha)}$.
Butyrate de propyle..................	65,96
Alcool amylique......................	69,88
Alcool éthylique.....................	70,45
Éthylate de Na.......................	82,57
Éthylate de K........................	82,45

Ils sont bien dans le sens des précédents.

54. *Expériences de spectro-stéréochimie.* — Les isomères chimiques proprements dits ne possèdent, en général, ni même

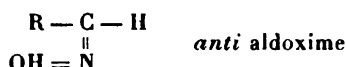
réfraction moléculaire, ni même pouvoir dispersif. Ainsi un composé qui renferme le groupement O = C — C = C — C aura une réfraction plus forte qu'un isomère dont le noyau aura la constitution voisine



Il n'en est pas de même des isomères stéréochimiques dont nous donnerons comme exemple les *oximes* (*aldoximes* et *cétoximes*). Ainsi l'aldoxime se présente avec la formule



ou



les deux isomères sont en effet souvent différenciés par les préfixes *syn* et *anti* ou par les lettres grecques α et β. MM. Gladstone, Knops et Eykman ont montré que les acides fumarique et maléique, les acides mésaconique et citraconique et leurs éthers ont des réfractions moléculaires respectivement égales deux à deux. Les acides cinnamique et allocinnamique de M. Liebermann font exception à cette règle.

M. Brühl a alors étudié la réfraction et la dispersion spécifiques d'une série d'isomères stéréochimiques ou prétendus tels, pour voir la généralité de la loi précédente. Il résulte de ses recherches que les corps suivants sont des isomères géométriques :

		D.	γ — α.
Monobromopseudobutylène	α	0,2066	0,0071
	β	0,2063	71
Dichlorure de toluène (en solution benzénique)	α	0,2889	0,0181
	β	0,2878	181
Oxime de l'aldéhyde anisique (solution à 7 pour 100 dans l'alcool benzylique)	syn	0,2943	0,0206
	anti	0,2936	210
Oxime de l'aldéhyde anisique (solution à 9,5 pour 100 dans l'éther acétique)	syn	0,3001	0,0211
	anti	0,3027	217
Oxime du benzyle (solution dans l'alcool benzylique à 16,8 pour 100)	syn	0,2963	0,0182
	anti	0,2980	191
Oxime du benzyle (solution dans l'alcool benzylique à 13 pour 100)	syn	0,2961	0,0187
	anti	0,2975	192

tandis que les corps considérés ci-dessous deux à deux ne sont pas géométriquement isomères:

	D.	$\gamma - \alpha$.
Acide cinnamique (solution alcoolique).....	0,3098	0,0279
Acide allocinnamique (id.).....	0,2965	204
Acide cinnamique (sol. alc. benzylique).....	0,3014	0,0260
Acide allocinnamique (id.).....	0,2933	192
Cinnamate d'éthyle (sol. acétique).............	0,3082	0,0217
Allocinnamate d'éthyle (sol. acétonique).......	0,3017	182

On peut déduire des expériences de Brühl et de celles plus récentes de Hantzsch, sur d'autres corps, les conclusions suivantes concernant principalement les isomères géométriques:

La concentration a peu d'influence sur la réfraction moléculaire avec un même dissolvant. Par contre, la nature du dissolvant peut faire varier cette constante d'une façon très sensible, mais on peut admettre qu'un dissolvant neutre agira également sur les deux isomères.

De deux isomères chimiques, celui qui fond le plus haut et qui est le moins soluble possède la réfraction et la dispersion moléculaires les plus fortes.

On retrouve enfin les anomalies signalées entre le calcul de la réfraction moléculaire et l'observation directe dues à l'action réciproque des divers radicaux les uns sur les autres. Ainsi le voisinage immédiat d'une liaison éthylénique et d'un groupe phényle augmente sensiblement la réfraction moléculaire d'un composé.

Et l'on peut alors donner comme conclusion à ce Chapitre qu'on ne connaît pas assez toutes les exceptions à la règle générale d'additivité, valable seulement dans des cas simples, pour se servir encore d'une façon sûre des propriétés optiques, dans la détermination de la constitution d'un corps, et que toute anomalie devra être soigneusement étudiée. Nous verrons plus loin que les recherches les plus sérieuses et les plus récentes montrent de plus en plus la difficulté d'application de la loi d'additivité des modules dans des corps ou des séries complexes.

§ II. — Relations entre les propriétés optiques et la constitution de la matière. Intérêt de ces relations au point de vue chimique.

55. *Théorie de Drude.* — Comme nous l'avons déjà indiqué, Drude arrive, dans la supposition de la constitution électronique

de la matière, à la formule donnant l'indice

$$n^2 = 1 + \frac{1}{\pi}\sum_1^p \frac{Ne^2}{m\left(\frac{1}{\lambda^2} - \frac{1}{\lambda_0^2}\right)};$$

dans cette formule N représente le nombre de particules de masse m portant la charge e et capables d'absorber par résonance la longueur d'onde λ_0.

Lorsqu'on ne considère que les électrons de nombre p_v qui agissent sur la réfraction et la dispersion, c'est-à-dire si l'on ne considère que les périodes propres ultraviolettes, ou encore l'absorption par résonance d'une longueur d'onde ultraviolette λ_v, on peut transformer (comme je l'ai indiqué pour le corps dissous) cette formule en la forme plus simple

$$n^2 = 1 - k\lambda^2 - \frac{e^2}{\pi m}\sum_1^{p_v} \frac{N_v}{\frac{1}{\lambda^2} - \frac{1}{\lambda_v^2}}.$$

Comme on l'a vu également on peut mettre une telle formule sous la forme

$$r = n^2 - 1 + k\lambda^2,$$

dans laquelle k a la valeur suivante :

$$k = \frac{0,296.10^8 d}{\left(\frac{P}{v}\right)^2}$$

(d, densité ; P, poids moléculaire ; v, nombre d'atomes dans la molécule), ce qui permet de calculer, en fonction de deux longueurs d'onde pour lesquelles on a mesuré l'indice (qui seront en général celles des raies F et H_γ), la limite inférieure du nombre d'électrons influant sur l'indice et la dispersion, par la relation

$$p_v \frac{e}{m} = 3,26.10^{-4} \frac{P}{d} \frac{M_v}{\lambda_v^4}.$$

56. *Expériences de Drude et de M. Erfle. La notion de valence.* — D'après le calcul de la quantité $p_v \frac{e}{m}$ ou du nombre d'électrons p_v pour $\frac{e}{m} = 1,86.10^7$ ou $1,50.10^7$, avec $k = 0$, on

peut déduire comme Drude l'a fait pour certaines expériences réalisées par d'autres observateurs :

Que la valeur de la limite p_v, dans le cas simple des corps saturés, par exemple, est très sensiblement égale à la somme des valences des atomes constituant la molécule ;

Qu'elle dépend de la structure chimique ;

Qu'elle est diminuée par la présence de liaisons doubles.

M. Erfle a réalisé toute une série de recherches en s'appuyant sur la théorie de Drude et en utilisant les données expérimentales de Brühl afin de démontrer la validité des conclusions précédentes et l'exactitude de la loi d'additivité indiquée ci-dessus.

En opérant comme on l'a vu pour les réfractions moléculaires, il a pu établir pour la quantité $p_v \frac{e}{m} \cdot 10^{-7}$ des modules permettant de la calculer dans des cas simples.

Voici un résumé de ses Tableaux :

$p_v \frac{e}{m} \cdot 10^{-7}$ (*dérivés de la série grasse ou composés directs de la série aromatique*).

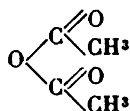
CH^2	5,65	Cl	6,25
O″ (carbonyle)	2,01	Br	5,92
O′ (hydroxyle)	2,51	I	3,73
O < éther	3,53	F	2,21
H	1,60	1 liaison éthylénique C | =	− 5,03
C	2,45	2 liaisons éthyléniques C | = | =	− 6,10
C = O	4,46	1 liaison acétylénique C | ≡	− 1,82
OH	4,11	C Benzine	− 7,61
C(=O)O —	7,99	C Naphtaline	−20,29

$p_v \frac{e}{m} \cdot 10^{-7}$ (*dérivés indirects de la série benzénique*).

H	1,02
C	2,30
OH	1,84
Cl	3,63
O″ + O <	2,36

Par exemple (premier Tableau), si l'on considère l'anhydride de

l'acide acétique $C^4H^6O^3$ dont la formule chimique développée est

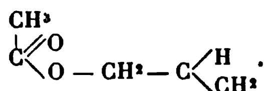


on a

$2C(CH^3)$....................	$2\times 2,45=$	$4,90$
$2C(C=O)$....................	$2\times 4,46=$	$8,92$
$6H$..........................	$6\times 1,60=$	$9,60$
$O<$..........................		$3,53$
	$p_v\frac{e}{m}=$	$26,95$

Le nombre déduit des expériences de Landolt, pour $k=0$, est 26,71.

Autre exemple (premier Tableau). Liaison éthylénique, acétate d'allyle



$4C$..........................	$4\times 2,45=$	$9,80$
$8H$..........................	$8\times 1,6\ =$	$12,8$
$C{\scriptstyle\swarrow O \atop \searrow O\,-}$....................		$7,99$
		$30,59$
$C=C$........................		$-\ 5,03$
	$p_v\frac{e}{m}=$	$25,56$

Il faut cependant remarquer que si la loi d'additivité s'applique, c'est en tenant compte de la structure et de la liaison, et tel atome pourra avoir autant de modules que le réclameront sa constitution et ses modes de liaison.

Ce qu'il faut surtout retenir, c'est qu'on peut espérer ainsi mettre en évidence, de cette façon, des anomalies de constitution semblables à celles dont nous avons parlé précédemment.

Dans un travail remarquable sur la valence et le système périodique, M. Abegg a donné un essai de théorie des combinaisons moléculaires en attribuant à tous les atomes un même nombre de valences, 8 au total. Mais ces valences ne seraient pas toutes sem-

blables et se diviseraient en valences positives ou normales, qui sont celles qui apparaissent au point de vue chimique, et valences négatives ou contre-valences; leur nombre varierait régulièrement pour l'une et l'autre prises séparément avec la place de l'élément considéré dans la Table de Mendeléeff. Du jeu de ces diverses valences dépendrait l'existence des divers composés, qu'il s'agisse des corps parfaitement stables ordinaires ou des composés de stabilité décroissante tels que les combinaisons moléculaires et même celles qui doivent vraisemblablement exister entre un corps dissous et le solvant.

Drude pense que ce qui est appelé par Abegg *valence positive*, ou *normale,* représente le nombre des électrons négatifs faiblement liés à l'atome, ce qu'il appelle les *électrons flottants*. La limite inférieure p_v du nombre de ces électrons, déduite de la dispersion, est donc égale ou inférieure à la valence normale.

La valence négative exprime la faculté d'un atome d'arracher à un autre ou de fixer sur lui d'une manière plus solide un certain nombre d'électrons négatifs, et ce nombre ne dépend pas de la limite p_v.

La variation de valence d'un atome (F*e*, par exemple), provient d'une liaison dont la solidité varie par degrés entre l'atome et les électrons flottants.

En résumé, comme, expérimentalement, dans des cas simples, la valence normale est numériquement égale à ce nombre d'électrons; que de même que la valence d'une molécule est la somme de la valence des atomes constitutifs, le nombre d'électrons pour la molécule est la somme du nombre d'électrons pour les atomes, on aboutit ainsi à cette nouvelle notion de valence qui confirme les idées d'Abegg : *La valence normale est représentée numériquement par le nombre d'électrons qui produisent par résonance l'absorption dans l'ultraviolet.*

57. *Écarts à la loi précédente.* — Cette conception de Drude, qui permet de se rendre compte de certains phénomènes chimiques, n'explique pas ce qui arrive quand il y a un écart entre la valence d'une molécule et le nombre d'électrons qui agissent dans cette molécule sur la réfraction et la dispersion. Drude a montré que cet écart existait pour les halogènes.

Comme l'a résumé récemment M. Pascal, la différence qu'on peut observer est liée de façon régulière aux particularités constitutives et fonctionnelles de la molécule ; ces particularités se retrouvent également dans les propriétés magnétiques. Nous indiquerons brièvement les conclusions de M. Pascal en faisant remarquer que, comme dans toutes les recherches analogues, on s'en tient souvent pour conclure à un ordre de grandeur, faute du nombre très exact que ne peuvent fournir nos dispositions expérimentales actuelles souvent très précises, mais encore néanmoins insuffisantes :

1° La formation d'une liaison éthylénique ou la cyclisation d'une chaîne grasse diminuent notablement le nombre d'électrons influençant l'indice. Deux liaisons éthyléniques provoquent une diminution encore plus marquée de ce nombre.

La non-saturation se traduirait donc par l'introduction de forces de liaison entre électrons réduisant la période de vibration propre de certains d'entre eux et, par suite, leur influence sur la valeur de l'indice dans le spectre visible.

2° Dans la série allylique, le rôle des liaisons éthyléniques est effacé au point de vue optique ; dans la série acétylénique, la triple liaison joue un rôle perturbateur moins marqué que la double.

3° La diminution du nombre d'électrons, optiquement actifs dans les dérivés aromatiques, est bien inférieure à celle qui résulte des formules à liaisons éthyléniques de Kékulé.

4° Les halogènes, sauf le fluor, relèvent toujours le nombre d'électrons actifs et d'environ 2 unités pour chaque atome d'halogène. Cet effet est surtout marqué quand les halogènes sont groupés autour d'un même atome central. Conformément aux idées de Drude, il y aurait alors apparition nette des deux valences supplémentaires qu'on admet de plus en plus dans les halogènes.

En ce qui concerne les *corps minéraux à l'état dissous*, on a également trouvé précédemment ce résultat que :

La limite inférieure du nombre total d'électrons de la molécule qui agissent sur la réfraction et la dispersion est de l'ordre de la valence de la molécule; mais il en résulte que *chaque groupe d'atomes ou ion (radical acide et métal) met*

en jeu, dans la molécule saline, un nombre d'électrons également de l'ordre de grandeur de la valence de ce groupe d'atomes. La somme des valences des atomes ou groupes d'atomes est égale à la valence moléculaire. De même, les nombres des électrons intervenant dans les groupes d'atomes ont une somme qui est égale au nombre total d'électrons intervenant dans la molécule.

Ainsi, dans ce cas, ce n'est plus l'atome qui interviendrait seul, mais un groupe d'atomes. J'ai, depuis la publication de ce résultat, montré qu'on pouvait également, pour les corps organiques, assez bien vérifier la relation entre le nombre d'électrons agissant sur la dispersion et la valence en donnant à cette valence le même sens que précédemment, c'est-à-dire en la considérant comme la somme des valences de groupes d'atomes. Par exemple, pour des corps à fonctions simples comme les alcools ou les acides de la série grasse, on admettra comme groupes d'atomes le groupe fonctionnel OH ou CO^2H et le radical R, qui aura une valence d'autant plus élevée qu'il contiendra plus de groupes CH^2 (la valence intervenant est le double de la valence de liaison). Voici quelques résultats numériques pour les raies H_α et H_γ.

Corps.	Formule.	$p_v \frac{e}{m} (k = 0)$.	$\frac{p_v}{\left(\frac{e}{m} = 1{,}5.10^7\right)}$.	Valence.
Acide :				
Acétique.....	$CH^3 - CO^2H$	3,46	2,3	2
Propionique..	$CH^3 - CH^2 - CO^2H$	4,70	3,1	4
Butyrique....	$CH^3 - CH^2 - CH^2 - CO^2H$	8,97	6,0	6
Iso-valérique.	$CH^3 - CH^2 - \underset{\displaystyle CH^3}{\underset{\vert}{CH}} - CO^2H$	10,71	7,1	8
Alcool :				
Méthylique...	$CH^3 - OH$	3,45	2,3	2
Éthylique....	$CH^3 - CH^2 - OH$	5,38	3,6	4
Propylique...	$CH^3 - CH^2 - CH^2 - OH$	8,34	5,6	6
Butylique....	$CH^3 - (CH^2)^2 \equiv OH$	9,32	6,2	8
Iso-amylique.	$CH^3 - (CH^2)^2 = CH^3 - CH - OH$	11,00	7,3	10

Certes, cette manière de voir ne changerait sans doute rien aux conclusions très générales précédentes et seule l'expérience montrera qu'on aboutit probablement dans les deux cas aux mêmes résultats.

§ III. — Les théories des dissolutions et les propriétés optiques.

Il me reste encore un mot à dire sur les théories des dissolutions que leurs propriétés optiques de réfraction et de dispersion rendent le plus vraisemblables.

Au point de vue purement chimique, la première théorie à envisager est celle des *hydrates* de Mendeléeff qui admet que l'eau peut se combiner avec les corps en solution et qu'entre ces hydrates, il n'en existe pas d'autres. Jones a essayé d'établir qu'un composé défini peut former tous les hydrates possibles avec l'eau, depuis une molécule d'eau jusqu'à un nombre très élevé qui peut être de l'ordre de plusieurs centaines. J'ai montré que les propriétés optiques n'appuyaient pas beaucoup cette théorie, puisque *l'influence optique du corps dissous ne dépend pas des hydrates qui ont pu se former en solution*, et puisqu'il n'y a qu'un seul cas, celui des corps en solution présentant un maximum d'indice par rapport à la concentration, qui donne, et encore de façon approximative, un hydrate de formule chimique à peu près définie pour le point remarquable qu'est le maximum. Mais ce seul argument est, je l'avoue, trop faible pour qu'on puisse dire qu'au point de vue optique, la théorie des hydrates est très bien vérifiée. Il en est de même évidemment de la théorie des *solvates*, qui admet sans doute beaucoup trop de combinaisons définies possibles entre corps dissous et solvants et les considère peut-être comme trop stables. D'ailleurs, des corps pouvant donner des hydrates ou des solvates ne se différentient pas beaucoup de ceux qui n'en donnent certainement pas.

Une autre théorie est celle déduite de l'idée de l'*association* des molécules de certains liquides due à Ramsay et Shields et appuyée par De Heen et Van Laar qui ont émis l'hypothèse que la dépolymérisation des molécules complexes associées en molécules simples entraîne une diminution de volume et montré que les liquides associés ne deviennent normaux que lorsque la dissociation précédente est complexe.

M. Schwers a esquissé ainsi les grandes lignes d'une théorie des solutions basée sur l'hypothèse de l'association des molécules :

A. Lorsqu'on mélange deux liquides non associés (donc à molécules simples), deux cas peuvent se présenter :

1° Les molécules des constituants n'ont pas de tendance à s'associer ; dans ce cas, toutes les propriétés sont une moyenne entre les propriétes des constituants ;

2° Les molécules des corps ont une tendance à former entre eux des complexes; dans ce cas, il y a dilatation, donc diminution de la densité.

B. Lorsque les liquides mélangés ont des molécules complexes, deux cas peuvent également se présenter :

1° Les molécules sont de constitution très semblables, n'ont pas de tendance à s'associer. Dans ce cas, les changements survenus sont, pour ainsi dire, réels et les propriétés du mélange sont une moyenne entre les propriétés des constituants ;

2° Les molécules des corps en mélange ont une constitution différente et une tendance à s'associer. La formation d'une association de molécules d'espèces différentes entre elles oppose une dépolymérisation préalable des molécules complexes de chacun des constituants en molécules plus simples. Les deux facteurs, association et dissociation, donnant lieu à des changements de volume en sens opposé, il suit de là que l'état final du mélange résulte de la prédominance de l'une ou l'autre de ces actions.

D'après M. Gay, une *solution idéale* est celle qui se fait, à partir de ses constituants, sans variation de volume. Or, pratiquement, même pour des corps qui n'ont pas d'action réciproque l'un sur l'autre, il y a toujours une légère variation de volume; on peut l'expliquer, dans le sens d'une contraction ou d'une dilatation, par suite de l'association ou de la dissociation. La solution théorique considérée par M. Gay ne serait donc qu'un mélange.

L'étude des propriétés optiques montre bien, en effet, que dans une solution, il y a pour ainsi dire, à chaque instant, quelque chose d'analogue à une association et à une dissociation ; mais rien ne s'oppose à ce que ce quelque chose soit une combinaison plus ou moins stable du corps dissous qui pourrait se dissocier plus ou moins sous l'influence de la dilution, de la température, en laissant au mot dissocier, comme précédemment, un sens nullement en rapport avec l'ionisation, phénomène indépendant.

Cette hypothèse apparaît nettement confirmée quand on prend un cas extrême, celui où il y a réellement possibilité de formation d'un composé chimique par réaction de deux corps en solution. En effet, dans ce cas, la loi des mélanges (ou plus exactement des solutions) ne peut s'appliquer, tandis que l'assimilation d'après les idées de Van 't Hoff du corps dissous, principalement en solution très étendue, à un gaz, montre que cette loi des mélanges sera assez exacte dans le cas d'actions faibles entre corps dissous et solvant et le sera moins pour des solutions plus fortes, où les actions mutuelles peuvent être plus intenses. Cette manière de voir permet au moins d'expliquer les anomalies qui se produisent parfois pour des corps organiques dans les propriétés du corps dissous en présence d'un solvant; d'ailleurs, dans le cas d'un corps solide principalement, une partie des anomalies ne vient-elle pas de ce qu'on ne tient pas suffisamment compte du volume réellement occupé en solution par le corps?

Cependant, pas plus que la théorie développée par M. Schwers, qu'on pourrait appeler de préférence la *théorie des équilibres physiques*, bien que M. Schwers insiste sur ce fait qu'on ne peut dire si les actions considérées sont d'ordre physique ou chimique, la théorie des *équilibres chimiques* ne peut avoir la prétention d'être vraie autrement que pour la solution, c'est-à-dire que du fait que les propriétés optiques pourraient faire admettre l'existence d'une combinaison bien nette, cette combinaison n'existe réellement qu'en solution et le fait de ne pouvoir l'en extraire, à l'état solide cristallisé, par exemple, n'infirme nullement la possibilité de sa formation, mais montre son instabilité.

Quoi qu'il en soit, dans des cas simples, l'expérience mène à cette conclusion importante qu'il y a pour le corps dissous, physiquement équivalent à un gaz, comme pour un corps pur, une constante optique qui le caractérise. Et l'on peut dire, pour une échelle de concentration assez étendue, que :

L'influence du corps dissous sur la marche des rayons lumineux est une propriété atomique additive.

La supposition d'une constitution électronique de la matière mène également à ce résultat qu'il y a addivité des actions optiques des atomes, ou groupes d'atomes, pour donner l'influence de la molécule sur la réfraction de la lumière.

Un point à signaler est que, pour des corps dissous ionisables, *la constante optique ou le pouvoir réfringent moléculaire sont indépendants de l'état d'ionisation de ces corps;* s'il peut donc y avoir superposition de la dissociation et du phénomène d'*ionisation* qui existe toujours, d'après Arrhénius, dans une solution, ce dernier effet physique ne paraît cependant pas agir sur l'influence optique du corps dissous. Toutefois, la théorie des électrons montre que ce sont sans doute les ions qui ajoutent leurs actions optiques pour former la réfraction moléculaire de la molécule ionisable. Si c'est bien l'ion et non l'atome qui intervient, les deux conclusions précédentes ne sont contradictoires qu'en apparence. Car si nous considérons une molécule naturelle (M|R) ou une molécule ionisée + (M) (R) —, ce qui intéresse la réfraction due à la molécule est la somme globale des actions de M et de R qui n'est nullement modifiée par le passage de l'état de molécule à l'état d'ions.

Il y a, à mon avis, une conclusion intéressante à tirer des résultats observés avec les corps organiques et de ceux que j'ai obtenus pour les corps inorganiques.

On a cru tout d'abord qu'on pouvait calculer le pouvoir réfringent d'un composé organiqne en attribuant un module optique à chacun de ses composants; mais, le pouvoir réfringent calculé n'étant pas toujours identique au pouvoir réfringent observé, on a dû attribuer à un même atome une valeur variable avec le mode de liaison ou le groupement atomique lié.

Malgré cela des écarts parfois très grands existent encore pour certains composés de la série du camphre ou de la série acétylénique, etc. faisant apparaître l'influence de la liaison ou du radical négatif.

On retrouve ici les mêmes singularités que celles qu'on peut observer si l'on veut calculer le pouvoir réfringent d'un composé inorganique d'après les pouvoirs réfringents des éléments donnés par Gladstone, Haagen, Kanonnikoff. Est-ce que par exemple, d'après Gladstone, la réfraction atomique du chrome pour la raie α n'est pas différente suivant que les sels considérés sont ($R_A = 23$) ou ne sont pas ($R_A = 15{,}9$) des chromates.

De sorte que, sauf dans des cas simples, les lois d'additivité ne paraissent donc pas plus rigoureuses pour les corps organiques que pour les corps minéraux.

D'après ce que nous avons vu antérieurement, de même que la valence de la molécule est la somme des valences des atomes ou groupes d'atomes, pareillement ce sont ces atomes ou groupements (les ions pour une molécule ionisable) qui paraissent ajouter leurs actions optiques (réfractions atomiques) pour donner l'influence de la molécule sur la propagation de la lumière. Mais, encore une fois, cela n'est vrai que dans des cas simples.

Les exceptions à cette loi dans des cas complexes pourront alors montrer l'influence de certains radicaux ou de certaines liaisons ; parfois la connaissance de cette influence pourra faire rentrer le corps anormal dans la règle générale. Et s'il n'en est pas ainsi, on s'explique très bien qu'un corps simple puisse optiquement présenter un grand nombre de modules qui seront variables suivant la nature des éléments liés et les modes de liaison, rien n'empêche même de dire variables à l'infini. Je ne saurais trop rappeler ici l'exemple de l'azote que les tables de Landolt donnent avec dix-sept modules différents. Un travail récent d'Eisenlohr montre qu'en réalité on ne peut affirmer l'existence que de cinq valeurs constantes de la réfraction atomique de l'azote; ces constantes sont celles de l'azote dans les amines primaires, secondaires et tertiaires, dans les carbimides où il est doublement lié avec le carbone et dans les nitriles où il lui est triplement lié. On trouvera ces constantes dans la table des modules donnés précédemment. Dans tous les cas différents les valeurs sont trop variables.

D'ailleurs les recherches de Brühl, Hoving, Eykman sur la valeur de l'accroissement de la réfraction moléculaire pour la raie D et sur celle de l'accroissement de la dispersion moléculaire pour les raies α et γ de l'hydrogène, par addition de CH^2 à un corps pour avoir l'homologue supérieur (corps contenant ou ne contenant pas d'azote), montrent qu'on trouve parfois des valeurs trop grandes pour les augmentations dues à CH^2.

M. Eykman (correspondance particulière) qui a mis expérimentalement en évidence, il y a une vingtaine d'années, ce fait que la constance réfractométrique des atomes était un leurre, dans des cas complexes, a montré nettement aussi que la variation de réfraction moléculaire due à l'élimination de deux atomes d'hydrogène pour former une chaîne d'un corps cyclique (H^2), n'est pas la même que celle provenant d'une élimination analogue

pour former une double liaison $[H_2]$, et que d'ailleurs suivant qu'il n'y a aucun alkyle fixé aux deux atomes de carbone qui forment une double liaison (cas exclusif de l'éthylène), un, deux, etc... alkyles ou chaînes latérales fixées aux atomes de carbone de la double liaison, on a des résultats différents pour ces divers cas qui sont symbolisés par $[H_2]_0$, $[H_2]_1$, $[H_2]_2$, etc.

Pour les corps cycliques, le chaînon cyclique ne compte à peu près que pour une seule chaîne latérale. Ainsi la valeur de $[H_2]$ dans le cyclohexène est égale à $[H_2]_1$, celle de égale $[H_2]_3$.

Comme pour toutes autres qualités physiques de nature constitutive des comparaisons numériques ne sont valables que pour des corps chimiquement très rapprochés l'un de l'autre, et c'est pour cela que les modules pour les différentes doubles liaisons n'ont un sens qu'en comparant les corps non saturés avec leurs dérivés saturés correspondants ou leurs homologues, pourvu que les chaînes latérales soient suffisamment normalisées.

Si les exceptions subsistent malgré tout et si réellement, dans certains cas, c'est le groupement atomique qui intervient par des valeurs particulières, tant pour lui-même que pour ses liaisons, il y a une explication toute trouvée de ces écarts à la loi d'additivité considérée en général par rapport aux éléments. Si les corps sont colorés, il y a peut-être aussi l'influence du spectre d'absorption.

Mais il y a aussi une autre explication, sans doute plus exacte, de ces exceptions qu'il faudra chercher dans les actions mutuelles, non seulement entre atomes, mais entre parties constitutives de l'atome, actions qu'on a partiellement négligées jusqu'ici en s'en tenant, à cause de la complexité du problème, à une première approximation. Par exemple, M. Havelock indique que les anomalies de la réfraction moléculaire sont attribuables en partie aux variations de la quantité β (σ dans son Mémoire) qui tient justement compte des actions pertubatrices des molécules voisines (*voir* loi d'Havelock, p. 13). Il y a là un vaste champ d'études réfractométriques systématiques à poursuivre sur des corps *purs* pour coordonner les résultats acquis et en déduire peut-être la raison de ces anomalies.

CHAPITRE VII.

MÉTHODES ET APPAREILS DE MESURE, RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX.

§ I. — Appareils de mesure de la réfraction et de la dispersion.

58. *Définitions.* — Si l'on considère deux milieux réfringents et un rayon lumineux, correspondant à une radiation de longueur d'onde donnée, qui se propage, le rayon subira une réfraction à la surface de séparation de ces milieux. La cause de cette réfraction est l'inégale vitesse de la lumière dans chacun des milieux. L'*indice de réfraction n*, pour la radiation considérée, est le rapport constant des vitesses v et v' de la lumière dans l'un et l'autre milieu réfringent. On déduit d'ailleurs de la théorie des ondes que le rapport $\frac{v}{v'}$ est égal au rapport $\frac{\sin i}{\sin r}$, i étant l'angle d'incidence et r l'angle de réfraction. Ce dernier rapport est plus facilement utilisable pour la détermination de l'indice de réfraction.

D'une manière plus générale, l'indice de réfraction μ d'un milieu par rapport à un autre est le rapport des *indices absolus* N, N' ou des *indices relatifs n*, n' de ces deux milieux

$$\mu = \frac{N}{N'} = \frac{n}{n'} = \frac{\sin i}{\sin r}.$$

On appelle *indice absolu* N l'indice par rapport au vide. L'*indice relatif n* est l'indice du milieu par rapport à l'air. Pour avoir l'indice absolu il suffit donc de multiplier l'indice relatif par l'indice absolu de l'air, 1,000292. Au point de vue pratique, on considère le plus souvent l'indice relatif d'un milieu, $n' = 1$, et alors l'autre milieu a un indice relatif $\mu = n = \frac{\sin i}{\sin r}$.

On appelle *dispersion* entre deux longueurs d'onde λ_A et λ_B la

différence $n_B - n_A$ des indices de réfractions relatifs à ces deux longueurs d'onde.

A part la méthode classique du prisme (¹), on peut utiliser d'autres méthodes plus précises pour déterminer l'indice de réfraction d'un corps liquide et sa dispersion ; c'est l'étude de quelques-unes d'entre elles que je vais aborder.

59. *Réfractomètres interférentiels.* — Le principe de la méthode interférentielle est le suivant : Sur le trajet de l'un des deux rayons interférents qu'un dispositif expérimental quelconque produit, on interpose une cuve remplie du liquide d'indice n, dont l'épaisseur est e ; on compte le nombre N de franges déplacées pour la radiation de longueur d'onde λ. La différence de marche introduite entre les deux faisceaux est alors $N\lambda$; elle est aussi $(n-1)e$, et l'on peut calculer la valeur de n par la relation $(n-1)e = N\lambda$.

L'appareil producteur de franges est, en général, un système de miroirs de Jamin. Lorsque le centre des franges s'est déplacé de $N\lambda$, on le ramène à sa position initiale par un compensateur qui donne directement ce déplacement. Pour la détermination de la dispersion, on adjoint à l'appareil un système dispersif (prisme à vision directe), placé en avant de l'un des miroirs.

Dans le cas particulier des solutions, on a intérêt, principalement pour diminuer l'influence de la température, à comparer l'indice n de la solution à l'indice n_0 du solvant. L'appareil contiendra alors deux cuves, de même épaisseur e, l'une remplie de la dissolution et l'autre du dissolvant, qui seront traversées par

(¹) On sait que, dans cette méthode, on utilise la formule

$$n = \frac{\sin \frac{A+\delta}{2}}{\sin \frac{A}{2}},$$

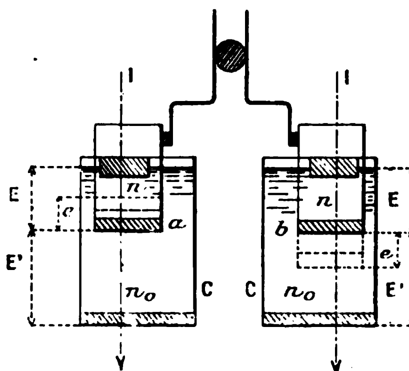
dans laquelle n est l'indice cherché, A l'angle du prisme, δ la valeur minimum de la déviation. Pratiquement, dans le cas d'un liquide, on place ce liquide dans une cuve prismatique dont deux faces en verre, planes et parallèles, forment un angle de 60° ; on a alors

$$n = 2 \sin\left(30° + \frac{\delta}{2}\right).$$

la lumière dans le sens horizontal. Pour déterminer n, on s'appuiera alors sur ce que $(n - n_0)e = N\lambda$.

Borgesius et Dijken ont employé un réfractomètre interférentiel ainsi constitué (*fig.* 17). Chacun des faisceaux interférents verticaux I, I traverse un système de deux cuves : l'une fixe C, remplie

Fig. 17.



d'un liquide qui sera le solvant d'indice n_0, l'autre mobile a ou b, fermée à la partie inférieure par une lame de verre, située à l'intérieur de la cuve C et contenant la solution d'indice inconnu n.

Les deux petites cuves a et b sont mécaniquement solidaires et peuvent prendre des mouvements verticaux de sens contraires. Si ces cuves intérieures sont également enfoncées dans la cuve C, le système est parfaitement symétrique et, comme il y a parfaite identité entre les chemins parcourus par chaque rayon interférent dans les divers milieux qu'ils traversent, il n'y a pas de déplacement du système de franges. Mais, si l'on remonte l'une des cuves mobiles a d'une certaine hauteur e, l'autre cuve b descend nécessairement de la même quantité. Il est alors facile de voir que la différence de marche est $2e(n - n_0)$.

En effet, si l'on néglige l'effet des lames de verre qui est le même pour chaque rayon interférent, lorsque les cuves a et b se sont déplacées de la hauteur e, la différence de marche est la différence des chemins optiques :

$$n(E + e) + n_0(E' - e), \quad \text{pour le système des cuves C, } b$$

et

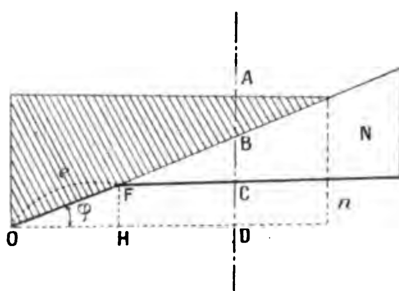
$$n_0(E' + e) + n(E - e), \quad \text{pour le système des cuves C, } a,$$

ce qui fait bien $2e(n - n_0)$.

La différence de marche est d'autre part égale à $N\lambda$, valeur qu'on détermine en comptant le nombre N de franges passant au réticule de la lunette d'observation pour une radiation de longueur d'onde λ.

J. Vallot emploie un compensateur en coin, d'Arago (*fig.* 18).

Fig. 18.



Sur l'un des faisceaux du réfractomètre interférentiel, on dispose normalement un double coin de verre construit comme un compensateur de Babinet et plongeant dans une cuve étroite, remplie du liquide à étudier. Afin de ne pas trop augmenter les différences de marche, on place sur l'autre faisceau une lame de verre à faces parallèles.

Si l'on donne au coin un déplacement e, la variation du chemin optique du faisceau qui traverse le compensateur va déterminer un déplacement des franges. Si l'on appelle s le nombre de franges qui passent sous le réticule de la lunette d'observation, φ l'angle plan du coin, N et n les indices du verre formant le coin et du liquide, λ la longueur d'onde de la lumière employée, on a

$$\delta = s\lambda = e \sin\varphi(N - n).$$

En effet, la différence de marche provenant du déplacement $OF = e$ du coin, de la position BOD à la position BFC, est la différence des chemins équivalents à DC : 1° dans le verre, soit N.CD ou N.FH ou $Ne\sin\varphi$; 2° dans le liquide, soit nCD ou nFH ou $ne\sin\varphi$. Cette différence est bien égale à $(N - n)e\sin\varphi$.

Au lieu de se servir directement de cette formule, on peut la comparer à la formule obtenue, dans les mêmes conditions, avec un liquide d'indice connu n_0. Alors

$$\frac{\delta}{\delta'} = \frac{N - n}{N - n_0}.$$

Les réfractomètres interférentiels, dans le cas qui nous occupe, doivent être considérés comme des appareils précis, mais d'un maniement délicat : encore ne peuvent-ils guère servir qu'à déterminer les indices ou la dispersion de solutions très étendues.

Il ne faut pas non plus s'exagérer la précision de ces réfractomètres. Par exemple, Wallot estime que son appareil ne permet guère de compter sur l'exactitude de la cinquième décimale.

L'erreur la plus importante provient des variations de la température ; bien que l'influence de ces variations soit atténuée dans les appareils différentiels, elle n'est pas complètement supprimée et nous avons vu qu'elle explique des anomalies dans le rapport existant entre l'indice d'un corps dissous et la concentration de la solution.

D'ailleurs la valeur absolue de l'indice n_0 du corps de comparaison n'est pas connue avec une précision égale à celle de la mesure de $(n - n_0)$.

La valeur absolue de n n'est donc pas plus certaine que celle de n_0, bien que la différence de ces deux valeurs soit connue avec une grande exactitude.

Pour déterminer le pouvoir réfringent spécifique d'une solution très diluée, tous les auteurs qui se sont occupés de cette question ont déterminé séparément l'indice de réfraction de la solution, à l'aide d'un réfractomètre interférentiel, et la densité. Cependant il est possible, comme je vais le montrer, d'*obtenir directement avec un réfractomètre interférentiel la valeur du pouvoir réfringent spécifique de la solution, d'après la simple mesure de l'indice et sans avoir besoin de déterminer la densité*, ce qui est particulièrement avantageux dans le cas de solutions très étendues.

Initialement, plaçons dans les cuves A et B du réfractomètre un certain volume du solvant, que nous supposerons ici être l'eau d'indice n_0 et de densité d_0, à la température t de l'expérience.

Ajoutons dans l'une des cuves, B par exemple, qui contient un volume V_0 ou un poids p_0 d'eau bien connus, un volume v d'une solution-type contenant C grammes de sel pour 1000^{cm^3} de solution. Si n est l'indice de la solution ainsi formée, p son poids, d sa densité, e l'épaisseur de liquide traversée, c'est-à-dire de la cuve, δ le déplacement qu'il a fallu donner au compensateur pour ramener la frange centrale, en lumière blanche, au réticule de la lunette d'observation, on a

$$(n - n_0)e = k\delta,$$

k étant la valeur de la division du compensateur en millièmes de millimètre déduite d'un étalonnage préalable effectué en lumière monochromatique.

Il y a lieu de remarquer que la quantité d'eau qui se trouve dans l'autre cuve A n'intervient pas, puisque seule la variation d'épaisseur ou de densité du milieu agit sur le déplacement des franges.

La formule précédente pouvant s'écrire

$$(n - 1)e - (n_0 - 1)e = k\delta,$$

comme on a

$$e = \frac{p}{sd} = \frac{p_0}{s_0 d_0},$$

s et s_0 étant les sections découpées par le liquide et l'eau sur les faces de la cuve B, on a aussi

$$(1) \qquad \frac{n-1}{d}\frac{p}{s} - \frac{n_0 - 1}{d_0}\frac{p_0}{s_0} = k\delta.$$

Or, le rapport des sections s et s_0 est le rapport des volumes de liquides $V_0 + v$ et V_0 placés dans la cuve B ; on a donc

$$s = s_0 \frac{V_0 + v}{V_0},$$

et, en remplaçant dans l'équation (1), on a finalement

$$(2) \qquad p\frac{n-1}{d}\frac{V_0}{V_0 + v} - \frac{n_0 - 1}{d_0} p_0 = k\delta s_0.$$

Dans cette relation (2), on connaît p_0 directement ou d'après la

relation $p_0 = V_0 d_0$, on connaît

$$s_0 = \frac{V_0}{e} = \frac{p_0}{ed_0},$$

on connaît p directement ou parce que

$$p = p_0 + vD = V_0 d_0 + vD,$$

D étant la densité de la solution-type ; enfin on connaît k et le pouvoir réfringent spécifique de l'eau $\frac{n_0 - 1}{d_0}$, d'après des expériences préalables. L'observation du déplacement δ du compensateur permet donc d'obtenir directement le pouvoir réfringent $\frac{n-1}{d}$ de la solution.

Cette méthode peut s'appliquer à un liquide quelconque d'indice voisin de celui de l'eau ou d'un solvant défini. Il est évident que dans ces déterminations, ou d'autres analogues, on gagnera beaucoup en précision en remplaçant les opérations volumétriques par des mesures pondérales.

Pour avoir l'épaisseur e avec une grande exactitude, on pourrait remplir les deux cuves de gaz ou de liquides d'indices connus n et n' ; on aurait

$$e = \frac{k\delta'}{n - n'},$$

δ' étant le déplacement du compensateur.

Pour avoir le pouvoir réfringent spécifique $\frac{n_s - 1}{d_s}$ du corps dissous, il suffit d'éliminer le pouvoir réfringent spécifique de la solution, en se basant sur ce que l'action d'une solution sur la marche de la lumière est la somme des actions du corps dissous et du solvant occupant le même volume que la dissolution, loi qui peut se traduire par l'expression

$$(3) \qquad p\frac{n-1}{d} = p_s\frac{n_s - 1}{d_s} + p_e\frac{n_0 - 1}{d_0},$$

dans laquelle p, p_s, p_e sont les poids de la solution du corps dissous et de l'eau occupant le même volume ; or

$$p = p_s + p_e,$$
$$p = p_0 + vD,$$

et

$$p_s = \frac{Cv}{1000},$$

$$p_e = p_0 + v\left(D - \frac{C}{1000}\right).$$

En tenant compte de ces relations et en remplaçant la valeur de $p\,\frac{n-1}{d}$, tirée de l'équation (3), dans l'équation (2) on arrive au résultat suivant :

$$\frac{CV_0}{1000(V_0+v)}\,\frac{n_s-1}{d_s} = k\delta s_0 + \frac{n_0-1}{d_0}\left[p_0 - p_e\,\frac{V_0}{1000(V_0+v)}\right],$$

qui permet de déduire immédiatement le pouvoir réfringent spécifique du corps dissous, $\frac{n_s-1}{d_s}$, ou sa constante optique, de l'observation du déplacement δ du compensateur.

Remarque. — Si l'on définit le pouvoir réfringent spécifique du corps dissous, comme l'a fait Lorentz, par le rapport $\frac{n_s^2-1}{(n_s^2+2)d_s}$, on peut encore l'obtenir sous cette forme sans avoir besoin de déterminer la densité.

Au lieu de la relation (3), on a alors, pour exprimer la loi d'additivité des propriétés réfractives, l'équation

$$p\,\frac{n^2-1}{(n^2+2)d} = p_s\,\frac{n_s^2-1}{(n_s^2+2)\,ds} + p_e\,\frac{n_0^2-1}{(n_0^2+2)\,d_0},$$

dont le premier terme peut s'écrire

$$p\,\frac{n-1}{d}\,\frac{n+1}{n^2+2} = p\,\frac{n-1}{d}\,\frac{n_0+K\delta+1}{(n_0+K\delta)^2+2},$$

δ étant le déplacement du compensateur et K une nouvelle constante telle que

$$K = \frac{k}{e}.$$

On a par conséquent

$$k\delta s_0 = \delta K e s_0 = \delta K e\,\frac{V_0}{e} = K\delta V_0.$$

On peut alors déduire la valeur de $p\,\frac{n-1}{d}$ et la remplacer dans

l'équation (2), ce qui donne

$$\frac{n_s^2-1}{(n_s^2+2)d_s}\frac{CV_0}{1000(V_0+v)}\frac{(n_0+K\delta)^2+2}{n_0+K\delta+1}$$
$$=KV_0\delta+\left[p_0-p_e\frac{n_0+1}{n_0^2+2}\frac{(n_0+K\delta)^2+2}{n_0+K\delta+1}\frac{V_0}{1000(V_0+v)}\right].$$

D'où l'on déduit ainsi le pouvoir réfringent cherché $\frac{n_s^2-1}{(n_s^2+2)d_s}$ ou la constante optique du corps dissous.

On a vu, d'autre part, que les expériences faites avec des dissolutions extrêmement diluées peuvent être erronées et sont incertaines si l'on ne réalise pas l'égalité des températures des deux cuves.

La conséquence qui découle de cette remarque est *importante au point de vue de la construction des réfractomètres interférentiels*. On peut en effet rendre très faible l'influence de la température, soit en entourant les cuves d'un manchon constamment rempli d'eau courante, soit en disposant ces cuves concentriquement.

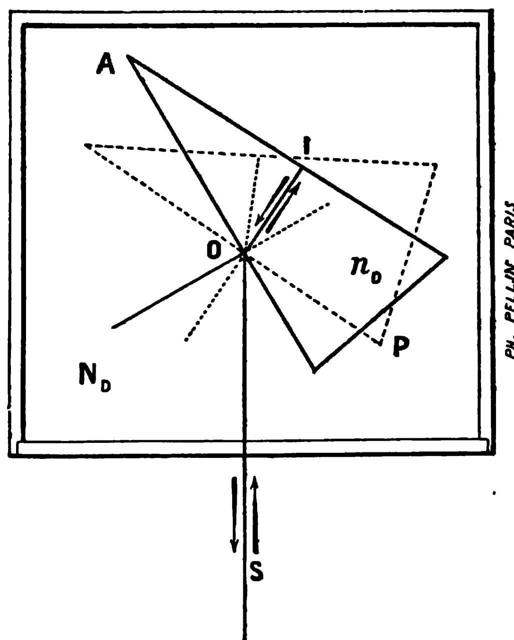
Je dois signaler à ce propos deux principes nouveaux d'interféromètres : l'un, dû à M. Sagnac, dans lequel deux faisceaux lumineux inverses en se superposant donnent en lumière blanche polarisée une frange centrale étroite à teinte sensible et des franges colorées étroites à intervalles blancs; l'autre, proposé par M. Cotton, consiste à faire des appareils interférentiels à pénombres en se basant sur ce fait qu'on peut accroître la précision et la sensibilité du dispositif interférentiel à deux faisceaux en employant de la lumière polarisée; cette méthode sera plus sensible parce qu'on ramènera la constatation de la différenee de marche à une opération photométrique faite dans de meilleures conditions.

Le premier dispositif donne le $\frac{1}{1000}$ de frange. D'après MM. Skinner et Tukermann, qui citent également l'interféromètre à pénombres de Cotton et celui de S. Pokrowski, la précision d'un tel appareil pourrait égaler $\frac{1}{20000}$ de frange.

Je ne pense pas cependant que ces appareils intéressants réalisés puissent être facilement applicables aux mesures qui nous occupent, car la disposition des faisceaux interférents insuffisamment séparés ou trop écartés ne se prête pas très commodément à la traversée distincte des deux cuves qui doivent être voisines mais ne peuvent être très rapprochées pratiquement.

60. *Méthode d'autocollimation.* — Si un rayon de lumière SO (*fig.* 19) tombe sur un prisme de verre P de façon qu'après réfraction en O sur la face d'entrée, il soit réfléchi sur la deuxième

Fig. 19.



face AI normale à sa direction OI, il revient sur son propre chemin et l'indice du verre sera donné par la relation générale $n = \frac{\sin i}{\sin r}$. L'angle r est égal à l'angle A du prisme. Pour une raie définie, comme la raie D par exemple, on aura

$$(1) \qquad n_D = \frac{\sin i_D}{\sin A}.$$

La formule (1) n'est vraie que si le prisme plonge dans l'air. Elle est l'expression du principe d'autocollimation, si fécond en Optique, qui, indiqué pour la première fois par Fizeau, a été employé par Abbe, Pulfrich, Féry à la mesure des indices de réfraction des solides.

J'ai appliqué ce procédé très précis à la mesure des indices de

réfraction et de la dispersion des liquides. Si le prisme de verre d'indice relatif n_D pour la raie D plonge en effet (*fig.* 19) dans un milieu liquide dont l'indice relatif est N_D, on aura, d'après la définition donnée précédemment pour l'indice de réfraction,

$$\mu_D = \frac{n_D}{N_D} = \frac{\sin i''_D}{\sin A}, \tag{2}$$

i''_D étant le nouvel angle d'incidence tel que, l'angle de réfraction étant toujours $r = A$, le rayon réfracté OI tombe normalement sur la face de sortie AI et revienne sur son propre chemin. Si l'on compare les formules (1) et (2), on en déduit l'indice N_D du liquide par la relation

$$N_D = \frac{\sin i_D}{\sin i''_D}. \tag{3}$$

Il suffira, pour pouvoir appliquer cette formule, que le prisme P soit mobile dans une cuve BC contenant le liquide et fermée en LL par une glace à faces parallèles. Remarquons d'ailleurs que, pour un verre donné, $\sin i_D = n_D \sin A$ est une constante; on a donc

$$N_D \sin i''_D = \text{const.},$$

équation d'une hyperbole équilatère; cette équation permettra, chaque fois qu'on aura déterminé l'angle i''_D pour un liquide, d'obtenir son indice N_D, au besoin par un graphique.

La formule (3) est applicable pour chaque radiation du spectre visible et, par suite, pour l'une des raies suivantes que j'utiliserai dans les mesures de dispersion :

Raies.	Longueurs d'onde.	Origine des raies.
A' ou K_α	$768{,}2^{\mu\mu}$	milieu raie double du potassium (flamme).
C ou H_α	656,3	raie rouge hydrogène (tube de Geissler).
D	589,3	milieu raie double du sodium (flamme).
Tl	535,0	raie verte du thallium (flamme).
F ou H_β	486,1	raie verte hydrogène (tube de Geissler).
f ou G' ou H_γ	434,0	raie bleue hydrogène (tube de Geissler).
h ou H_δ	410,2	raie violette hydrogène (tube de Geissler).

Par exemple, pour la raie C, on aura

$$N_C = \frac{\sin i_C}{\sin i'_C}.$$

On aura donc la dispersion $N_D - N_C$.

On peut obtenir d'ailleurs cette dispersion, comme l'a indiqué Pulfrich, dans un autre cas, en lui donnant une force calculable directement par logarithmes et permettant l'emploi d'une Table de logarithmes à quatre ou cinq chiffres seulement.

On repère toutes les raies par rapport à une raie donnée, la raie D par exemple. L'avantage de cette méthode est de permettre une mesure relative plus précise de la dispersion. On peut, en effet, par exemple, à l'aide d'une vis micrométrique munie d'un tambour divisé, estimer avec beaucoup plus d'exactitude que sur un cercle divisé, les écarts angulaires α, β,... entre les différentes raies de la raie D.

On a

$$\mu_D = \frac{\sin i'_D}{\sin A}, \qquad \mu_C = \frac{\sin i'_C}{\sin A},$$

$$n_D = \frac{\sin i_D}{\sin A}, \qquad n_C = \frac{\sin i_C}{\sin A}.$$

Donc

$$\mu_D - \mu_C = \frac{\sin i'_D - \sin i'_C}{\sin A} = \frac{2 \sin\left(\frac{i'_D - i'_C}{2}\right) \cos\left(\frac{i'_D + i'_C}{2}\right)}{\sin A},$$

$$n_D - n_C = \frac{2 \sin\left(\frac{i_D - i_C}{2}\right) \cos\left(\frac{i_D + i_C}{2}\right)}{\sin A}.$$

L'expérience fait connaître les écarts angulaires

$$(4) \qquad \begin{cases} \alpha = i_D - i_C, \\ \beta = i'_D - i'_C. \end{cases}$$

En introduisant α et β dans les formules précédentes pour éliminer i_C et i'_C,

$$\mu_D - \mu_C = \frac{2 \sin \frac{\beta}{2} \cos\left(i'_D - \frac{\beta}{2}\right)}{\sin A},$$

$$n_D - n_C = \frac{2 \sin \frac{\alpha}{2} \cos\left(i_D - \frac{\alpha}{2}\right)}{\sin A}.$$

Mais, $\sin\beta = 2\sin\frac{\beta}{2}\cos\frac{\beta}{2}$. Comme β est très petit, on peut confondre $\cos\frac{\beta}{2}$ avec l'unité; en effet, β est environ de $1'$, et

$$\cos\frac{\beta}{2} = 1 - \frac{\beta^2}{8}, \qquad \frac{\beta^2}{8} = \frac{1}{28800}.$$

L'erreur commise est donc assez petite pour qu'on puisse remplacer $2\sin\frac{\beta}{2}$ par $\sin\beta$.

En combinant les deux formules précédentes, écrites à nouveau sous la forme

$$a = \frac{n_D}{N_D} - \frac{n_C}{N_C} = \frac{\sin\beta\cos\left(i'_D - \frac{\beta}{2}\right)}{\sin A},$$

$$b = n_D - n_C = \frac{\sin\alpha\cos\left(i_D - \frac{\alpha}{2}\right)}{\sin A},$$

on trouve, lorsqu'on a calculé a et b, la valeur de la dispersion du liquide par la relation

$$N_D - N_C = \frac{(b - N_D a)}{n_D + a N_D} N_D.$$

Pour une raie telle que F, on déduit de même la valeur de la dispersion $N_F - N_D$ de la connaissance de

$$\mu_F - \mu_D = \frac{\sin\gamma\cos\left(i'_D + \frac{\gamma}{2}\right)}{\sin A},$$

$$n_F - n_D = \frac{\sin\delta\cos\left(i_D + \frac{\delta}{2}\right)}{\sin A},$$

formules dans lesquelles i'_F et i_F ont été remplacés par $i'_D + \gamma$, $i'_D + \delta$, γ et δ représentant les écarts angulaires positifs entre les raies F et D, pour le liquide et pour le verre.

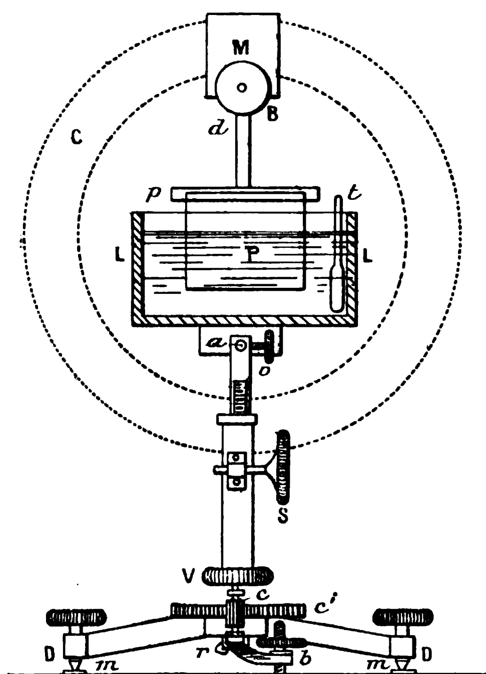
Par le procédé d'autocollimation, on a le même résultat avec un prisme de 30° qu'avec un prisme d'angle double placé au minimum de déviation. De plus, la méthode d'autocollimation rend la mesure de l'indice d'un liquide indépendante de tout défaut de la surface du prisme, l'angle et la réfraction étant mesurés au même point, du parallélisme des glaces de la cuve et ne demande donc aucune correction appréciable.

L'expérience montre que, tandis que l'erreur sur la mesure de l'indice de réfraction est de ± 1 unité de la quatrième décimale, l'erreur sur la dispersion ne dépasse pas ± 2 unités de la cinquième décimale.

Cette méthode m'a servi à déterminer les indices du verre de la cuve du réfractomètre Féry, les indices de l'eau et de liquides de pouvoirs réfringents intermédiaires. J'indiquerai ici sommairement comment j'avais opéré avec un spectromètre d'Abbe.

Sur la couronne circulaire verticale C (*fig.* 20), mobile avec le

Fig. 20.



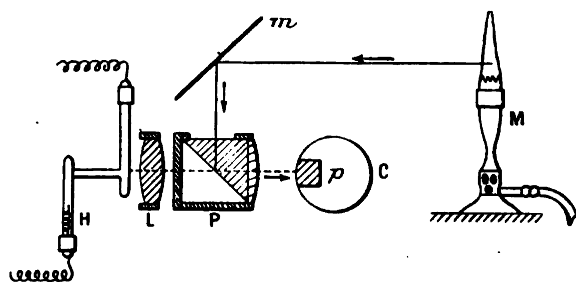
cercle divisé du spectromètre, on fixe, à l'aide d'une pince à mâchoires d'écart réglable M et d'un bouton de serrage B, une tige verticale *d* et une plate-forme horizontale *p* métalliques. Sur cette plate-forme, on colle ou l'on mastique, avec de la cire molle, le prisme de verre P.

La cuve LL qui contient le liquide est entièrement métallique, sauf du côté de l'objectif où elle est fermée par une glace de verre

à faces parallèles. Elle est portée par un support fixé sur la même table que le spectromètre, mais en avant de lui. Pour en assurer la stabilité, condition indispensable, les extrémités des trois vis calantes du support reposent au fond de trois coupes en acier *m*, montées sur une couronne DD fixée à la table; un ressort coudé en acier *r*, pris à une extrémité dans une œillère placée en dessous du support et maintenu à l'autre entre la couronne DD et la vis de serrage *b*, appuie constamment le support sur sa base. Ce dispositif très simple empêche néanmoins tout déplacement sensible de la cuve sous l'influence de vibrations extérieures. Un mouvement à crémaillère commandé par le bouton molleté S permet le déplacement vertical de la cuve. Une tige *a* permet son déplacement horizontal et la vis de serrage *v* l'arrête. On peut ainsi amener la cuve au centre du cercle C. Enfin, la cuve peut prendre un mouvement de rotation autour d'un axe vertical, à l'aide d'un engrenage dont la roue dentée *c'* est entraînée par le cylindre denté *c* qu'on commande par la tête V. Un thermomètre coudé *t* indique la température du liquide. Je devais la réalisation de ce dispositif additionnel à l'habileté de M. Jarret, constructeur-opticien.

Un appareil d'éclairage spécial étudié et réalisé sur ma demande par la maison C. Zeiss (*fig.* 21) permet de faire très commodé-

Fig. 21.



ment la mesure par rapport à diverses raies. Une lentille L concentre sur le petit prisme à réflexion totale *p* de la lunette autocollimatrice C, placé en avant de la fente, les rayons issus du tube à hydrogène H. On peut placer devant elle un prisme-objectif P : la lumière de l'hydrogène est alors supprimée et remplacée par la

lumière d'une flamme sodée produite par un brûleur Méker M [1]. Les rayons jaunes réfléchis par le miroir *m* et le prisme P sont concentrés sur le prisme *p*. Les pièces L, P et *m* sont montées sur un même support. Par un dispositif convenable, on peut interchanger, sans déréglage et sans gêner l'observation, la lumière du sodium et celle de l'hydrogène.

Depuis, j'ai fait réaliser par la maison Pellin un goniomètre-réfractomètre autocollimateur qui peut permettre la mesure de l'indice de réfraction et de la dispersion d'un solide et d'un liquide et qui peut se prêter, *avec la même précision*, à la détermination du pouvoir réfringent spécifique ou moléculaire d'un sel à l'état solide, puis *du même échantillon* à l'état dissous. Même si le sel solide est altérable à l'air, on peut avoir ses constantes optiques dans un milieu qui ne l'attaque pas et le protège de toute action de l'air.

Pour effectuer la mesure de *l'indice de réfraction d'un solide*, le prisme P est monté sur une plaque *p* évidée en son centre et possédant un retour d'équerre, qui sert d'appui au prisme maintenu contre la plaque avec de la cire molle (*fig.* 22). Une tige *t* est fixée à cette plaque et peut glisser à frottement dans un tube soudé sur une plate-forme portée par une potence M; la mise en place s'effectue à l'aide d'une vis assez longue entrant dans la tige *t*. Non seulement le prisme peut ainsi tourner autour d'un axe vertical, si l'on donne un mouvement de rotation au bouton *b* de la vis, mais il peut encore se déplacer dans deux plans perpendiculaires, à l'aide de deux vis de réglage, à ressorts, agissant à angle droit; on peut donc amener dans le champ de la lunette autocollimatrice L, l'image réfléchie sur la face AO du prisme et l'image réfractée. Pour avoir les meilleurs résultats, il est bon d'argenter ou d'étamer la face AI du prisme (*fig.* 19), et pour augmenter la netteté des images, on a intérêt à diaphragmer l'objectif.

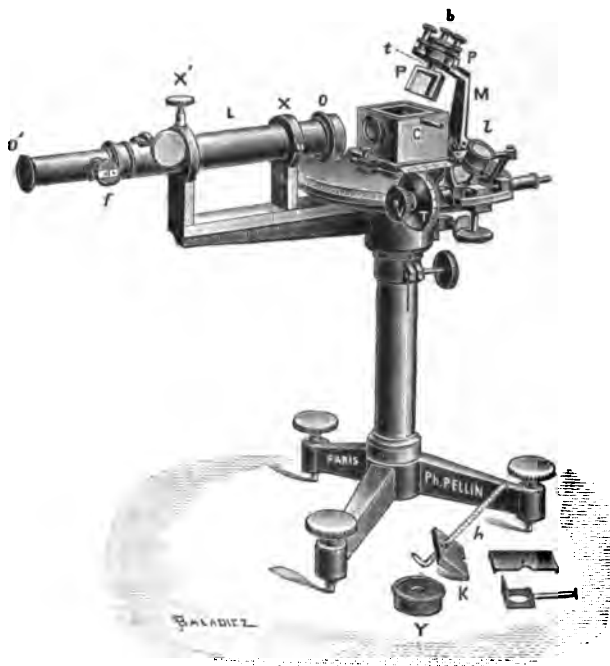
La potence M (*fig.* 22), qui soutient le prisme, est entraînée par

---

[1] Dans de telles recherches, le bec Méker est d'un emploi très commode. Il suffit, en effet, pour avoir une flamme colorée quelconque de placer sur le cloisonnage métallique un fragment du sel fondu qui la produit. Mais comme ce fragment ne fond que superficiellement et comme sa partie inférieure, en contact avec le métal, reste froide et inaltérée, on peut facilement le retirer avec une pince; la flamme n'est alors rigoureusement plus colorée.

un plateau mobile, *qui couvre complètement le plateau fixe, portant le cercle divisé*, sauf en un endroit où se trouve disposé le vernier au $\frac{1}{60}$, qu'on peut lire à l'aide d'une loupe *l*, montée

Fig. 22.



sur un support articulé, et d'un éclaireur à lame de verre dépoli.

La division du cercle est de 20′ et le vernier donne 20″. Une vis micrométrique à rappel à pompe V permet de faire coïncider exactement l'image de la fente avec l'image du fil vertical du réticule, de telle sorte qu'il reste autant de lumière à droite qu'à gauche de cette image du fil. Pour des mesures très précises, cette vis porte un tambour T divisé en 200 parties et une réglette dont chaque division équivaut à un tour de tambour. Dans le premier modèle de l'appareil, la division du tambour valait 4″,64 et celle de la réglette 15′24″.

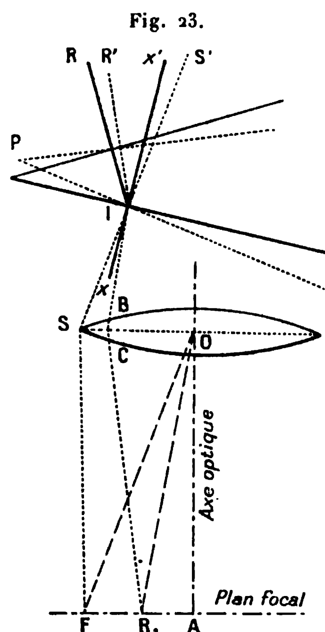
La lunette autocollimatrice est constituée par un objectif O, un oculaire O′ et un réticule formé par deux fils perpendiculaires

dont un est vertical. Elle est montée entre colliers et peut être réglée en orientation à l'aide des pointes X et, autour de l'axe horizontal passant par ces pointes, à l'aide de la vis X'. La fente f, réglable, est placée sur le côté de la lunette; elle est éclairée par la flamme sodée d'un bec Méker ou d'un brûleur à chlorure de sodium dont on projette l'image sur la fente à l'aide d'une lentille. Un petit prisme à réflexion totale, disposé à l'intérieur de la lunette, sert à renvoyer les rayons issus de la fente dans la direction d'un axe optique secondaire. J'ai montré (1) que le

(1) REMARQUE. — En réalité, la fente est en dehors de l'axe optique de l'appareil et l'image de la fente ne se superpose pas à la fente, mais vient se repérer sur un réticule situé en dehors quoique très près de la fente. Il est facile de démontrer que dans la mesure de $n_D = \frac{\sin i_D}{\sin r}$, par exemple, on ne commet, néanmoins, aucune erreur.

1° *Mesure de r.* — On amène successivement, en tournant le prisme, les deux images de la fente produites par réflexion sur chaque face en coïncidence avec

Fig. 23.



le réticule. S'il y avait réelle autocollimation, on aurait (*fig.* 23)

$$r = \widehat{S'IR'} = 180° - \widehat{SIR'}.$$

fait d'avoir la fente en dehors de l'axe optique principal et de ne pas faire superposer son image avec elle n'altère en rien les déterminations. Il faut cependant que, par construction, la face OA du prisme soit dans le plan de symétrie du cercle divisé.

Pour avoir l'indice par la formule (1), il suffit donc de mesurer l'angle A par la méthode de Wollaston et l'angle i_D en amenant successivement au réticule les images de la fente, dont la largeur a

---

Mais si un rayon tel que FSI est réfléchi sur les faces du prisme suivant le chemin IBCR₁, l'angle déterminé $\widehat{x'IR}$ est encore r, car

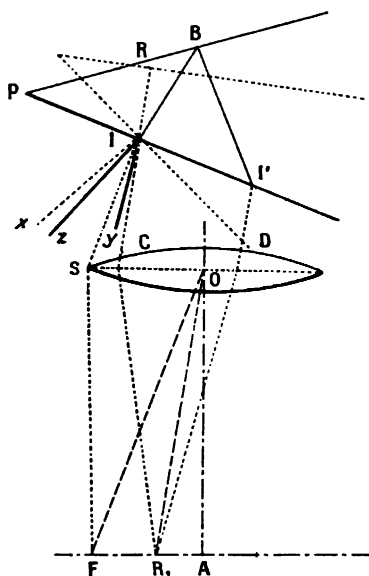
$$\widehat{x'IR} = 180° - \widehat{xIR} \quad \text{et} \quad \widehat{xIR} = \widehat{SIR'}.$$

2° *Mesure de i_D*. — S'il y avait réelle auto-collimation, la lumière parcourrait le chemin FSIRISF et l'angle d'incidence serait

$$\widehat{xIS} = i_D$$

(*fig.* 24). En réalité, la lumière suit le chemin FSIBI'DR$_1$; d'après la théorie

Fig. 24.



des lentilles, les rayons IC correspondant à la réflexion sur la face PI, et I'D correspondant à la réfraction à la sortie du prisme sont parallèles (lorsque l'on

été convenablement réglée, l'une réfléchie sur la face AO et l'autre réfractée par le prisme.

Pour réaliser la mesure de *l'indice de réfraction d'un liquide*, ce liquide est placé dans une cuve fixe C en verre, fermée par une bonne glace à faces planes et parallèles (*fig.* 22). Cette cuve peut s'orienter autour de l'axe vertical à l'aide d'une vis tangente horizontale et autour d'une charnière horizontale à l'aide d'une vis verticale; elle est entourée d'une enceinte métallique et entre les parois peut se trouver ou circuler de l'eau pour rendre uniforme la température du liquide.

Le prisme, monté sur la potence décrite précédemment et qui peut basculer autour de la charnière, tourne avec le plateau portant le vernier, sa face AO étant dans le plan de symétrie.

Il tourne ainsi dans le liquide, et l'*on annule*, en somme, *par un prisme liquide d'angle variable, la déviation produite par un prisme solide d'angle constant*. Le prisme est argenté sur la face AI et mastiqué dans une monture métallique. Le verre employé est inattaquable aux acides et aux bases. Comme les indices des liquides varient avec la température, le couvercle K de la cuve, qui est en deux parties et laisse libre le mouvement de rotation de la tige du prisme, permet de placer un petit thermomètre h dans l'eau de l'enveloppe.

Si l'on ne connaît pas, par le constructeur, les constantes optiques du verre employé, on détermine i_D, comme on l'a vu précédemment, au besoin sans couvercle sur la cuve.

Pour déterminer i'_D, on peut opérer ainsi : on amène l'image de la fente, réfléchie par la face antérieure de la glace de la cuve C,

---

considère les images de la fente données par ces rayons IC et I'D et formées dans le plan focal). L'angle d'incidence est donc

$$\widehat{yIz};$$

je dis qu'il est égal à i_D, or

$$\widehat{yIz} = \widehat{zIS} + \widehat{SIy} = \widehat{xIS} - \widehat{xIz} + \widehat{SIy}.$$

Mais

$$\widehat{xIz} = \widehat{SIy}.$$

Donc

$$\widehat{yIz} = \widehat{xIS} = i_D.$$

sur le réticule, en bas du champ par exemple, à l'aide des mouvements d'orientation précédemment décrits. Pendant la mesure, l'image reste ainsi sur le réticule; on verrait si la cuve a bougé et on la remettrait en place. Puis on mesure la différence angulaire entre l'image réfléchie sur la face AO du prisme et l'image réfractée.

Pour *mesurer les dispersions*, on opère comme pour un prisme solide en mesurant à l'aide du tambour divisé les écarts angulaires

$$\alpha' = i'_D - i'_C,$$
$$\beta' = i'_F - i'_D,$$
$$\gamma' = i'_{G'} - i'_D,$$

entre les raies de l'hydrogène et la raie du sodium.

On en déduit les indices et la dispersion par les formules indiquées précédemment.

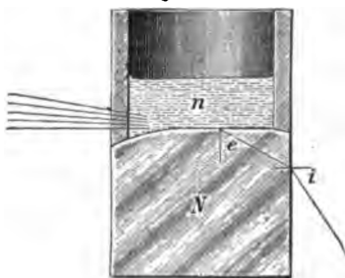
Voici un exemple de détermination des indices et des dispersions de l'eau à une température de 16° C. :

$$i_D = 48°56'0'', \quad i'_D = 34°26'40'', \quad N_D = 1,3333.$$

$$\alpha' = 47'',3, \quad N_D - N_C = 0,00180,$$
$$\beta' = 2'\ 8'',8, \quad N_F - N_D = 0,00417,$$
$$\gamma' = 4'\ 3'',9, \quad N_{G'} - N_D = 0,00736.$$

61. *Méthode basée sur la réflexion totale. Réfractomètre de précision de Pulfrich.* — Soit un parallélépipède droit en verre très réfringent N sur la face supérieure duquel on mastique un

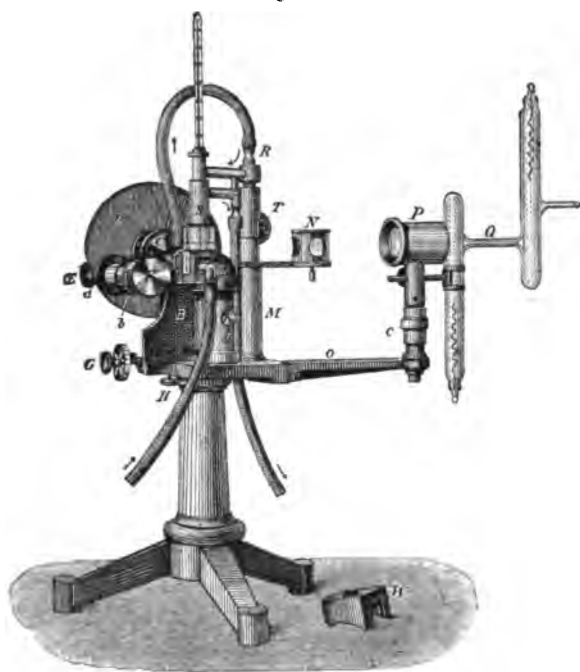
Fig. 25.



tube de verre n qui contiendra le liquide (*fig.* 25). Cette face est placée horizontalement, l'arête antérieure du parallélépipède étant abattue de manière que la lumière rasante puisse passer au-dessus

du mastiquage. A travers la face adjacente disposée verticalement, on observe la *courbe limite* de la lumière simple pénétrant dans le liquide sous l'incidence rasante. Au moyen d'une lunette EF réglée à l'infini et d'un cercle divisé D (*fig.* 26), on mesure

Fig. 26.



l'angle i sous lequel le rayon limite émerge de la face verticale du prisme. On a alors (*fig.* 25)

$$\frac{N}{n} = \frac{1}{\sin e}, \qquad \sin e = \cos r = \sqrt{1 - \frac{\sin^2 i}{N^2}},$$

$$n = \sqrt{N^2 - \sin^2 i}.$$

En réalité, les indices et les dispersions se calculent à partir des données mêmes de l'expérience, sans logarithmes, au moyen de Tables appropriées. Cet appareil donne l'indice à ± 1 unité près du quatrième ordre décimal et la dispersion à ± 1 ou 2 unités près du cinquième ordre.

Un système d'éclairage permet, dans cet appareil, d'employer

la lumière du sodium, celle d'un tube de Geissler à hydrogène et aussi de passer rapidement de l'une à l'autre sans aucun déréglage. La lumière du sodium se réfléchit sur le prisme à réflexion totale N (*fig.* 26) : sur l'une des faces de ce prisme est collée une lentille-collimatrice ; de cette manière, la flamme peut être placée derrière l'appareil vis-à-vis du prisme N. La lumière de l'hydrogène, produite par le tube de Geissler Q, traverse la lentille P ; les rayons provenant de toute la section du tube sont rassemblés dans une image réelle et agrandie de cette section, sur le parallélépipède du réfractomètre. La lentille P peut être déplacée verticalement au moyen de la pièce *c*, ce qui fournit un réglage délicat de l'éclairement. Dans la partie supérieure du cône de rayons, entre le collecteur P et le parallélépidède, s'intercale un diaphragme à charnière fixé au collecteur (ce diaphragme n'est pas représenté sur la figure 26) pour éviter la superposition des bandes de l'hydrogène, ce qui est particulièrement important pour les bandes violettes. Chaque bande est alors réduite à une zone très étroite au voisinage de la courbe limite. On a vite fait d'échanger les deux lumières en déplaçant légèrement le prisme N ; il suffit de faire tourner le support de N autour de la colonne M.

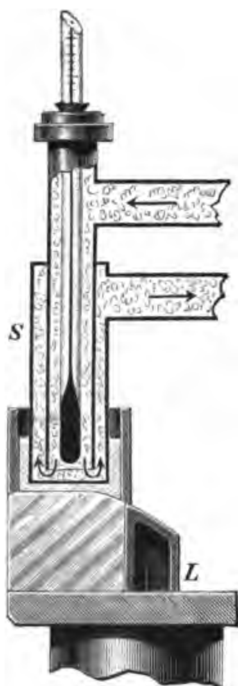
Le système micrométrique comprend le coussinet H, la vis G avec index et tambour divisés. La distance angulaire de deux courbes limites se lit directement en degrés et minutes à 0', 1 près tandis que la lecture directe sur le cercle divisé donne seulement la minute.

Le parallélépipède L (*fig.* 26) est entouré sur trois côtés d'une double enveloppe en bois dans laquelle circule l'eau des conduites. Le liquide est ainsi mis à l'abri d'un échauffement irrégulier dû à l'influence des corps chauds voisins tels que la flamme sodée. Un morceau de bois W, placé sur le tube de verre, le garantit d'ailleurs des pertes de chaleur par rayonnement. L'appareil de régulation de la température, dont la figure 27 donne la coupe, est fixé à demeure sur le réfractomètre. Après l'expérience, la partie qui est reliée avec S est mise de côté par une simple rotation autour de M.

J'ai utilisé un modèle de cet appareil que m'avait prêté M. Perrin. J'ai toujours produit un écoulement d'eau dans le système régulateur de température. La température est sans cela assez mal

définie et les courbes limites sont insuffisamment nettes pour être bien pointées. Il peut, cependant, y avoir inconvénient à faire passer l'eau des conduites dans l'appareil au lieu d'attendre un équilibre moins rapide de température. Si l'eau est beaucoup plus

Fig. 27.



froide que le milieu extérieur, à cause de la variation de la solubilité avec la température, la solution qui est dans le tube change de concentration; si la solution est même presque saturée, elle cristallise dans le tube. Pour éviter une trop grosse erreur de ce genre, j'ai toujours opéré dans des conditions telles que les températures de l'air et de l'eau étaient aussi voisines qu'elles pouvaient l'être. Il faut veiller aussi à ce que le tube soit bien bouché, sans cela on observe une variation d'indice qui indique que la solution se concentre par évaporation. J'ai rendu la fermeture du tube aussi hermétique que possible.

Un inconvénient de cet appareil est la fragilité du verre du

prisme qui est, en général, un flint dense ($n_D = 1,6$) et quelquefois extra-dense (1,7 à 1,8). Ce verre, constitué par un silicate de plomb très riche en métal, peut s'attaquer superficiellement sous l'influence de certains corps (acides concentrés, solutions saturées de sels haloïdes) et la condition d'homogénéité de la surface supérieure du prisme, ainsi que sa condition optique de planéité peuvent être ainsi altérées. Enfin, il faut se méfier de l'attaque possible du vase S, en argent, par le liquide.

Je cite ces quelques détails d'expérimentation pour montrer avec quel soin il faut opérer dans la détermination de la valeur absolue de l'indice. D'ailleurs, pour l'obtenir avec la précision que j'ai indiquée précédemment, il faut vérifier la position du vernier sur le cercle gradué. Lorsque les deux zéros du cercle et du vernier sont en coïncidence, la face supérieure du prisme L doit être horizontale et dans le plan de symétrie du cercle. Comme la face de sortie des rayons est optiquement réglée à angle droit de la face réfléchissante, elle est exactement verticale. On s'en assurera par autocollimation sur cette face à l'aide du petit prisme à réflexion totale *a* placé entre l'oculaire et le réticule de la lunette (*fig.* 26) L'image directe des fils à 45° et l'image réfléchie devront coïncider. Sinon on amènera leur coïncidence et on lira l'écart entre les deux zéros.

Il n'y a rien d'étonnant à ce qu'il en soit presque toujours ainsi, car, à cause du mastiquage au plâtre du prisme dans son support, on peut toujours craindre un léger déplacement. D'ailleurs un réglage absolu paraît particulièrement difficile.

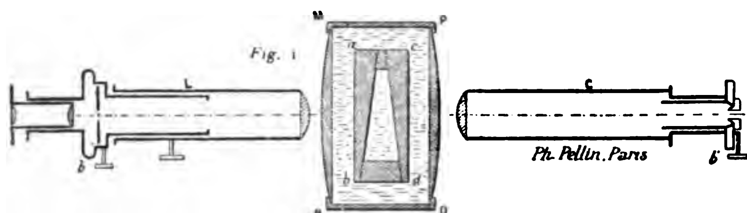
Dans l'appareil dont je me suis servi, la correction à faire subir aux mesures était additive : de 3′ sur l'angle i, soit environ 0,0002 sur l'indice. On voit donc que, dans tout réfractomètre où cette vérification n'est pas possible ou n'est pas faite, il est illusoire de compter, comme le font trop volontiers les chimistes, sur la cinquième décimale de l'indice.

62. *Méthode de compensation. Réfractomètre de précision, à lecture directe, de Féry.* — Dans mes déterminations, j'ai plus particulièrement utilisé le réfractomètre de précision de Féry, c'est-à-dire une méthode de *compensation des déviations produites par un prisme liquide d'angle constant et par un prisme*

solide d'angle variable [1]. Le principe de cet appareil est le suivant :

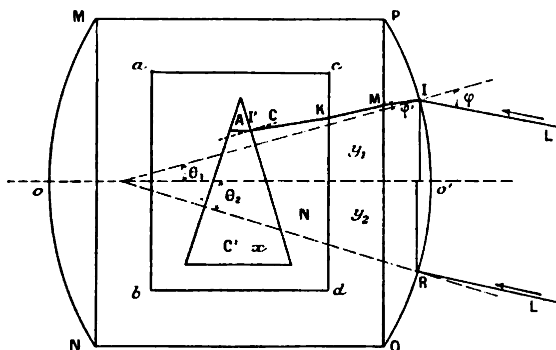
Entre une lunette L et un collimateur C peut se mouvoir perpendiculairement à l'axe optique de l'appareil une cuve creuse dont les faces transparentes sont les faces planes et parallèles de deux lentilles plan-convexes, MN, PQ, à faible courbure (*fig.* 28).

Fig. 28.



Dans cette première cuve se trouve la cuve à liquide *abcd* (*fig.* 28); cette seconde cuve limite un prisme liquide C′ (*fig.* 29) entre deux

Fig. 29.



prismes de verre dont les faces extérieures sont parallèles. Le verre est un crown résistant à l'action des réactifs chimiques. Cette cuve à liquide est collée avec un joint insoluble dans les divers

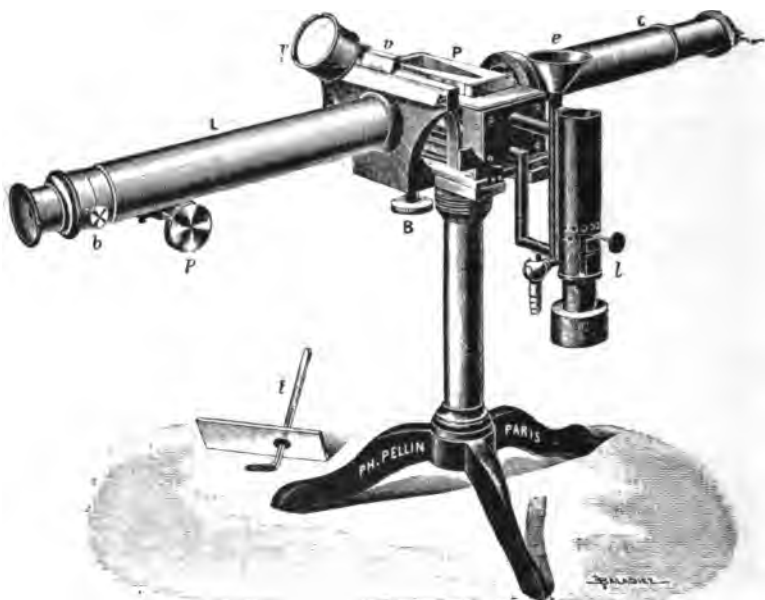
(1) Dans le premier modèle de cet appareil, on annulait en effet la déviation produite par un prisme rempli du liquide d'indice inconnu par la déviation obtenue à l'aide d'une lentille plan-convexe. L'excès de l'indice du liquide sur l'unité était alors proportionnel à la distance du centre optique de la lentille au point de cette lentille où se faisait la compensation.

liquides étudiés et elle est montée dans une garniture métallique portant deux fentes horizontales de 3^{mm} de hauteur. Dans la partie inférieure, la cuve est remplie par un prisme solide formé du même verre que les parois et se tranforme ainsi en une lame à faces parallèles.

La cuve est traversée dans cette région par la lumière qu'admet la fente inférieure de la garniture métallique.

La fente supérieure admet les rayons qui traversent le liquide ; c'est à la hauteur da cette fente qu'on doit disposer le réservoir du thermomètre coudé *t* (*fig.* 30) porté par le couvercle, en verre

Fig. 30.



rodé, de la cuve. L'espace compris entre les deux cuves doit toujours être rempli d'eau, ce qui se fait facilement à l'aide de l'entonnoir *e*.

Ce liquide ne joue aucun rôle optique dans les mesures, car il forme une double lame à faces parallèles ; il assure la stabilité de la température de la cuve centrale et permet de l'élever au degré désiré au moyen d'une petite lampe *l* qui chauffe un thermosiphon.

Soit LR (*fig.* 29) l'axe du faisceau incident pour la lecture correspondant à l'indice N du verre de la cuve et de la lentille supposé le même. Si l'on introduit dans la cuve prismatique un liquide dont l'indice x est différent de celui du verre, le même pinceau incident a un axe LI correspondant à la lecture de l'indice du liquide et qui, tombant en I sur la double cuve, subit une réfraction suivant la direction II' ; la lumière suit d'ailleurs à l'intérieur du système optique, un chemin parfaitement symétrique.

Si φ et φ' sont les angles d'incidence et de réfraction en I, A l'angle du prisme liquide, θ_1 et θ_2 les angles des normales aux points I et R avec l'axe optique principal (*fig.* 29), l'application de la loi de la réfraction donne successivement : En I

$$\sin\varphi = \text{N}\sin\varphi'; \tag{1}$$

en I'

$$\text{N}\sin\left(\frac{\text{A}}{2} - \theta_1 + \varphi'\right) = x\sin\frac{\text{A}}{2}; \tag{2}$$

en R

$$\sin(\theta_1 + \theta_2 - \varphi) = \text{N}\sin\theta_2;$$

on a, de plus

$$\sin\theta_1 = \frac{y_1}{r}, \qquad \sin\theta_2 = \frac{y_2}{r}.$$

En *première approximation*, on peut supposer que tous les angles sont petits ; d'où

$$\varphi = \text{N}\varphi',$$

$$(\text{N} - x)\frac{\text{A}}{2} = \text{N}\theta_1 - \varphi,$$

$$\varphi = \theta_1 + \theta_2 - \text{N}\theta_2; \tag{3}$$

d'où

$$(\text{N} - x)\frac{\text{A}}{2} = (\text{N} - 1)(\theta_1 + \theta_2) = (\text{N} - 1)\frac{y_1 + y_2}{r}.$$

Et comme $y_1 + y_2 = h$ déplacement à imprimer à la cuve

$$\text{N} - x = \frac{2(\text{N} - 1)}{\text{A}}\frac{h}{r},$$

formule identique à celle que j'avais établie dans mon premier Mémoire par la considération des déviations qui se compensent. Cette formule montre déjà que le déplacement à produire est

proportionnel à la différence des indices du liquide et du verre constituant la cuve centrale.

Théorie exacte. — Cette théorie élémentaire n'est réellement valable que dans la supposition d'un angle A très petit.

Or, pratiquement, l'angle A ne peut être considéré comme suffisamment petit, puisqu'il a une valeur de 20°.

M. F.-J. Selby, du Laboratoire de Teddington, a calculé ainsi la formule exacte en *seconde approximation*, c'est-à-dire en ne prenant en général que les deux premiers termes des développements des sinus en séries.

De l'équation (1) précédente on tire

$$\varphi' - \frac{\varphi'^3}{6} = \frac{1}{N}\left(\varphi - \frac{\varphi^3}{6}\right),$$

$$\varphi' = \frac{\varphi}{N} - \frac{\varphi^3}{6}\left(\frac{1}{N} - \frac{1}{N^3}\right) = \frac{\varphi}{N} - \frac{N^2-1}{6N^3}(\theta_1 + \theta_2 - N\theta_2)^3.$$

De l'équation (2)

$$N\left(\frac{A}{2} - \theta_1 + \varphi'\right) = x\left(\frac{A}{2} - \frac{A^3}{48}\right) + \frac{N}{6}\left(\frac{x}{N}\,\frac{A}{2}\right)^3.$$

Enfin, de l'équation (3)

$$\theta_1 + \theta_2 - \varphi = N\left(\theta_2 - \frac{\theta_2^3}{6}\right) + \frac{N^3\theta_2^3}{6};$$

on déduit alors de ces nouvelles équations :

$$(N - x)\frac{A}{2} = N\theta_1 - \varphi + \frac{N^2-1}{6N^2}(\theta_1 + \theta_2 - N\theta_2)^3 - x\frac{(N^2 - x^2)A^3}{48N^2},$$

$$\begin{aligned}(N - x)\frac{A}{2} &= (N-1)(\theta_1 + \theta_2)\\ &\quad + \frac{N(N^2-1)}{6}\theta_2^3 + \frac{N^2-1}{6N^2}(\theta_1 + \theta_2 - N\theta_2)^3 - x\frac{(N^2 - x^2)}{48N^2}A^3,\end{aligned}$$

Comme, par exemple

$$\sin\theta_1 = \frac{y_1}{r}, \qquad \theta_1 = \frac{y_1}{r} + \frac{1}{6}\,\frac{y_1^3}{r^3}.$$

Par conséquent

$$\begin{aligned}(N - x)\frac{A}{2} &= (N-1)\frac{y_1 + y_2}{r} + \frac{N-1}{6}\,\frac{y_1^3 + y_2^3}{r^3}\\ &\quad + \frac{N(N^2-1)}{6}\,\frac{y_2^3}{r^3} + \frac{N^2-1}{6N^2}\,\frac{(y_1 + y_2 - Ny_2)^3}{r} + x\frac{(N^2 - x^2)}{48N^2}A^3.\end{aligned}$$

Lorsque l'indice du verre N égale 1,51 et l'indice x est celui de l'eau, soit 1,33

$$\frac{y_1}{r} = \frac{y_2}{r} = \frac{N-x}{N-1}\frac{A}{4},$$

et si $\widehat{A} = 20^\circ$, tous les termes sont négligeables numériquement vis-à-vis du premier et du dernier ; par exemple

$$\frac{y_2}{r} = 0{,}0380,$$

$$\frac{N-1}{6}\frac{y_1^3+y_2^3}{r^3} = 0{,}000005,$$

$$\frac{N(N^2-1)}{6}\frac{y_2^3}{r^3} = 0{,}000009,$$

$$\frac{N^2-1}{6N^2}\frac{(y_1+y_2-Ny_2)^3}{r} = 0{,}000000,$$

$$x\left(\frac{N^2-x^2}{48N^2}\right)A^3 = 0{,}000264\,;$$

on peut donc écrire en pratique

$$(N-x)\frac{A}{2} = (N-1)\frac{y_1+y_2}{r} - \frac{x(N^2-x^2)}{48N^2}A^3$$

ou

$$(N-x)\left[1+\frac{x(N+x)}{24N^2}A^2\right] = 2\frac{N-1}{A}\frac{y_1+y_2}{r}$$

ou

$$N-x = \frac{2(N-1)}{A}\frac{y_1+y_2}{r}\left[1-\frac{x(N+x)}{24N^2}A^2\right],$$

ou, en calculant numériquement la parenthèse,

$$N-x = 0{,}9916\frac{2(N-1)}{A}\frac{h}{r}.$$

La conclusion est donc la même que précédemment. On peut, de plus, montrer que la précision de l'appareil permet bien de compter, d'après son principe même, sur la quatrième décimale.

Prenons $A = 20^\circ$ et admettons que pour les indices $N = 1{,}51$ (verre) et 1,33 (eau) on ait une erreur nulle. Ce sont les points de graduation de l'échelle.

La valeur de la parenthèse de la formule précédente pour $N = 1{,}51$, $x = 1{,}33$ est 0,9916 ; pour un indice x moyen entre les limites de graduation, soit 1,42, la parenthèse donne la valeur

0,9908. L'écart est donc 0,0008 et l'erreur sur la valeur moyenne 1,42 est, par conséquent

$$0,0008 \times (1,42 - 1,33) = 0,00007.$$

L'erreur est donc inférieure à 1 unité de la quatrième décimale.

L'échelle graduée fixe, devant laquelle se déplacent le vernier v et la loupe l' (*fig.* 30) entraînés par le mouvement de la cuve, est divisée en parties égales de 1,33 à 1,59; chacune de ces parties représente une variation de 0,0025 sur l'indice. La longueur d'une division dépend du déplacement h de la cuve, lorsque celle-ci est remplie d'eau, et de la différence des indices du verre de la cuve et de l'eau.

Le vernier permet d'apprécier le déplacement de la cuve à $\frac{1}{300}$ de millimètre près, ce qui correspond à $\frac{1}{10000}$ sur l'indice. L'erreur systématique admise dans la théorie précédente est inférieure à ce chiffre.

Le réglage consiste après avoir fait indiquer à l'appareil au moyen du bouton B (*fig.* 30) l'indice du verre de la cuve, à amener en coïncidence l'image de la fente b' avec le réticule b de la lunette.

Pour effectuer la mesure de l'indice d'un liquide, on l'introduit alors dans la cuve centrale, on ferme la cuve avec le couvercle rodé et l'on attend que la température d'équilibre indiquée par le thermomètre t soit atteinte. On tourne alors le bouton B jusqu'à ce que la seconde image du réticule du collimateur formée par les rayons qui ont traversé la fente horizontale supérieure de la cuve soit au point de croisement des fils du réticule de la lunette. On lit directement l'indice sur l'échelle et le vernier de l'instrument [1].

Cet appareil permet facilement la mesure des indices pour une raie monochromatique donnée, telle que la raie D, à une unité près de la quatrième décimale.

Récemment nous avons, M. Féry et moi, modifié cet instrument pour qu'il puisse donner la mesure de la dispersion avec la même précision.

---

[1] Il m'est très agréable de dire ici que les maisons C. Zeiss, d'Iéna, et Pellin, de Paris, ont bien voulu m'offrir des clichés de leurs appareils, ce dont je les remercie bien vivement.

Nous avons donné le nom de *spectroréfractomètre* à l'appareil ainsi modifié. Il consiste, en effet, en un réfractomètre dans lequel un prisme à vision directe est placé en avant de la lentille objective qui, comme celle du collimateur, est rendue achromatique. On éclaire la fente simultanément par la lumière du sodium et par celle qui vient d'un tube à hydrogène dont on concentre les rayons à l'aide d'une lentille. La lumière homogène traverse la cuve à liquides et est décomposée par le prisme à vision directe. On obtient donc dans le champ de la lunette les quatre raies C, D, F, Hγ. On connaît la dispersion du verre de la cuve et de l'eau. On peut donc, en comparant les écarts vrais entre les indices qui se rapportent aux différentes raies, pour le verre et pour l'eau, aux écarts observés dans l'appareil pour les mêmes corps, avoir une constante caractéristique de la radiation. Il suffira alors de multiplier l'écart entre l'indice observé pour un liquide et l'écart observé pour l'eau par la constante correspondant à une raie définie pour avoir la différence entre les indices vrais du liquide et de l'eau. Pour éviter ce calcul, on peut d'ailleurs, une fois pour toutes, dresser une Table qui permettra d'avoir de suite, pour les diverses radiations, l'indice vrai lorsqu'on aura l'indice observé.

Le Tableau suivant donne par exemple le résultat de comparaisons faites avec le réfractomètre de Pulfrich (P) pour l'alcool éthylique absolu (I), une solution aqueuse de $CaCl^2$ contenant 33g,07 de sel pour 100g de solution (II), la benzine pure (III):

	t.	n_D.	n_C.	n_F.	$n_{G'}$.	Appareils.
I........	18°,2	1,3625	1,3607	1,3658	1,3703	P.
			1,3607	1,3657	1,3705	F.
II.......	18,8	1,4185	1,4159	1,4245	1,4294	P.
			1,4159	1,4244	1,4293	F.
III......	18,0	1,5022	1,4975	1,5141	1,5248	P.
			1,4976	1,5143	1,5250	F.

Pour faire cette comparaison, j'ai ramené les indices pour la raie D, obtenus avec l'un et l'autre instrument, à la même valeur [1].

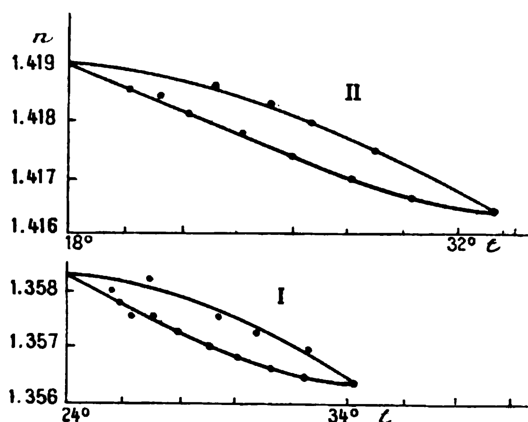
[1] A cet effet, j'ai corrigé les indications de l'un d'eux de l'erreur systématique entre les deux appareils (erreur qui, nous le verrons, est environ de 0,0001 à 0,0002 pour une même température). Lorsque la cinquième décimale était supérieure ou égale à 5, j'ai forcé la quatrième d'une unité.

63. *Influence de la température sur l'indice de réfraction et sur la dispersion.* — Afin de comparer les résultats obtenus avec les diverses méthodes précédentes, il y a lieu d'étudier maintenant la loi de variation de l'indice de réfraction n avec la température t; on devra, en effet, pour faire cette comparaison, ramener à la température de l'un des appareils, par exemple, l'indice observé à l'aide des autres à des températures différentes. Il faut donc déterminer pour chaque solution le coefficient de température.

a. Réfraction. — Lorsqu'on élève la température d'un liquide ou d'une solution, son indice de réfraction diminue. La loi de variation de n avec t n'est pas linéaire et peut se représenter par une formule parabolique á deux ou trois termes. Le coefficient de température $\frac{dn}{dt}$ sera donc toujours négatif et ne sera pas constant.

Lorsque l'action de la source de chaleur aura cessé, le thermomètre plongé dans la solution continuera à monter encore très lentement, puis deviendra stationnaire avant de redescendre.

Fig. 31.



Si l'on suit la marche de l'indice pendant le refroidissement on voit qu'il augmente suivant une loi parabolique, mais il y a dans cette période un retard entre les indications du thermomètre et celles de l'appareil par rapport aux valeurs de l'indice observées dans la période d'échauffement; pour une même température, on

trouvera toujours un indice plus grand à l'échauffement qu'au refroidissement.

Voici quelques résultats obtenus avec le réfractomètre de Féry sur de l'eau et de l'alcool et sur deux solutions :

Solutions: $\frac{AzO^3Na}{H^2O}$ (*fig.* 31, I).		Solutions: $\frac{CaCl^2}{H^2O}$ (*fig.* 31, II).		H^2O (*fig.* 32, III).		C^2H^6O (*fig.* 32, IV).	
t.	n_D.	*t.*	n_D.	*t.*	n_D.	*t.*	n_D.
24°,0	1,3583	18°,0	1,4190	17°,0	1,3333	16°,8	1,3633
27,0	81	23,0	86	19,0	33	19,2	24
29,5	74	25,0	83	21,5	30	21,2	19
30,8	71	27,0	79	24,0	29	23,8	10
32,5	68	29,0	74	27,6	26	25,9	1,3599
34,1	61	33,2	63	30,2	22	28,5	86
32,4	63	30,0	66	31,5	18	26,0	95
31,2	65	28,0	70	28,4	21	24,0	1,3603
30,0	67	26,0	74	26,2	23	22,2	11
29,0	69	24,0	78	23,7	26	20,3	19
28,0	71	22,0	81	21,6	28	18,8	26
26,5	75	19,0	85	19,0	31	16,5	34
26,0	78	17,5	89	17,2	32		
25,5	80						

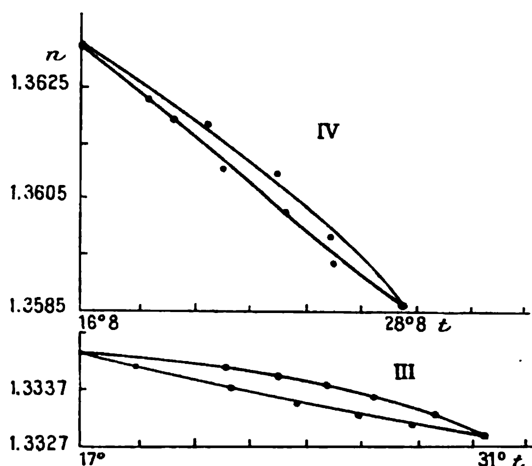
Les courbes (*fig.* 31 et 32) représentent ce phénomène et permettent de tirer les conclusions suivantes :

1° Cet effet de retard paraît général pour tous les liquides simples ou complexes. Il s'explique, à mon avis, par une inégalité dans la répartition des températures, la cuve centrale s'échauffant moins vite et se réchauffant au contraire plus lentement qu'elle ne devrait le faire à cause du mode de chauffage par l'extérieur. Cet effet tend bien en réalité à disparaître quand on revient à la température ambiante ; mais en somme, à cause de la variation de la température extérieure dans la plupart des cas, il est, en général, impossible de dire si l'état initial correspond à l'état final ou s'il y a un résidu ; un effet résiduel ne pourrait d'ailleurs être dû qu'au verre.

2° Le retard maximum paraît plus grand pour une solution saline que pour un liquide simple, attestant sans doute ainsi l'influence du corps dissous.

3° Malgré la complexité de ces résultats, il sera néanmoins possible de définir pratiquement un coefficient de variation l'indice avec la température.

Fig. 32.



L'expérience montre, en effet, que, si l'on joint par une droite les deux points extrêmes du cycle, cette droite représente, aux erreurs près admises dans les mesures, la variation moyenne de l'indice ; il sera suffisant de considérer le coefficient de température moyen défini par le coefficient angulaire de cette droite. La manière la plus simple et la plus rapide de déterminer ce coefficient sera d'utiliser la période d'échauffement de la solution ;

4° L'eau est le liquide qui varie le moins d'indice avec la température : les solutions salines aqueuses auront donc un coefficient de température supérieur à 0,0001 par degré centigrade ; de même pour les solutions alcooliques on aura $\frac{dn}{dt} > 0,0004$. On voit donc combien il est important de n'opérer que lorsque le régime calorifique est bien assuré et bien défini.

b. Dispersion. — Si l'on ne peut dire d'une manière absolue que la dispersion ne change pas avec la température, on peut certainement affirmer que, pour des écarts assez faibles de température (8° à 24°), la variation est peu sensible.

Le Tableau suivant, obtenu avec le réfractomètre de Pulfrich, en fournit une preuve :

Corps.	t.	n_D.	Dispersions. D — C.	F — D.	G' — D.
H^2O	18°,6	1,3330	0,00183	0,00411	0,00732
»	14,9	1,3333	182	411	732
»	10,1	1,3337	183	411	733
C^2H^6O	15,2	1,3639	0,00176	0,00431	0,00779
»	11,5	1,3653	178	433	781
Solution NaCl	18,2	1,3679	0,00217	0,00498	0,00897
$p = 20$ pour 100.......	8,5	1,3692	218	500	898
Solution SO^4Am^2	15,0	1,3917	0,00209	0,00474	0,00841
$p = 38,37$ pour 100....	9,3	1,3925	211	475	843
Solution KI...........	18,8	1,3854	0,00281	0,00671	0,01232
$p = 32,06$ pour 100....	15,0	1,3860	283	673	1231
»	10,1	1,3867	281	672	1229
Solution Al^2Cl^6	18,8	1,3757	0,00224	0,00509	0,00911
$p = 13,86$ pour 100....	15,0	1,3762	225	511	911
»	10,1	1,3766	225	511	911

L'explication de ce résultat est assez simple. Les variations des indices avec la température pour deux radiations, même aux limites du spectre visible, sont peu distinctes et leur différence, qui représente la variation de la dispersion, ne peut donc être que très petite pour de faibles écarts de température.

64. *Étude expérimentale du réfractomètre de Féry au point de vue de la réfraction.* — Pour déterminer un grand nombre d'indices de réfraction, il était indiqué d'employer le réfractomètre à lecture directe, en ayant soin, d'ailleurs, de vérifier son exactitude pour toute l'étendue de sa graduation. J'ai pu ainsi faire une comparaison intéressante entre les diverses méthodes décrites précédemment.

a. Comparaison du réfractomètre de Féry et du réfractomètre de Pulfrich. — Ainsi que je l'ai déjà indiqué, dans l'emploi du réfractomètre de Pulfrich, il y a lieu d'écarter un certain nombre de causes d'erreur. Il faut se méfier, en particulier, de l'évaporation de la solution, et, ainsi que le montre l'exemple

suivant, cet inconvénient ne paraît pas exister avec l'appareil de Féry :

Temps.		Féry.		Pulfrich.		
31 août 1905.		t.	n_D.	t.	n_D.	
	h m	°		°		
1h30m	1.30.....	18,5	1,3609	18,4	1,3609	cuves ouvertes.
	3........	18,5	1,3608	18,5	1,3612	
1h45m	4.45.....	18,6	1,3608	18,6	1,3614	cuves fermées.

Ce défaut corrigé, j'ai pensé que la façon la plus rigoureuse de comparer les deux appareils était de les amener aussi exactement que possible à la même température, de façon à ne faire intervenir que très peu ou pas du tout l'influence du coefficient de température. A cet effet le même courant d'eau circulait constamment dans les deux appareils. Malgré cela, bien que les thermomètres de chaque appareil marquassent la même température dans l'eau de sortie, je n'arrivais pas au même état calorifique stationnaire dans chaque appareil, même après 1 heure d'attente.

Quelle que soit la cause de cette anomalie, le liquide placé dans la cuve du réfractomètre de Féry obéit suffisamment vite à l'action du courant d'eau ; quelques centimètres cubes de liquide sont nécessaires pour la mesure. Au contraire, si l'on opère à la température ambiante, on peut prendre plus de liquide : lorsqu'on a obtenu l'équilibre de température, une petite variation sur la température dans le réfractomètre de Féry aura beaucoup moins d'influence que dans le réfractomètre de Pulfrich qui contient peu de liquide. C'est ce que l'expérience confirme.

Voici quelques résultats obtenus avec ce mode opératoire :

Corps.		Pulfrich ([1]).		Féry.		n_D Pulfrich ramené à t'.
	Pour 100.	t.	n_D.	t'.	n_D.	
		°		°		
H^2O............		8,6	1,3338$_2$	10,0	1,3337	1,3338
C^2H^6O.........		8,0	1,3666$_2$	9,0	1,3663	1,3662
Solution NaCl....	20	8,5	1,3691$_7$	10,0	1,3690	1,3690
» Al^2Cl^6...	13,86	8,0	1,3767$_6$	10,0	1,3767	1,3765
» $CaCl^2$...	33,07	8,1	1,4203$_7$	9,0	1,4203	1,4202

(1) J'indique en caractères plus petits le cinquième chiffre décimal de l'indice donné par les Tables. Il n'a aucune autre signification que celle d'une simple indication permettant de forcer ou non le quatrième chiffre.

Les mesures faites avec le réfractomètre de Pulfrich ont été, bien entendu, corrigées de l'erreur systématique due à la non-coïncidence des zéros du vernier et du cercle gradué ([1]).

Les comparaisons ne sont d'ailleurs pas moins bonnes quand on opère à des températures plus élevées en déterminant avec soin le coefficient moyen de température et en faisant la correction nécessaire.

Corps.		Pulfrich.		Féry		n_D Pulfrich ramené à t'.
	Pour 100.	t.	n_D.	t'.	n_D.	
H^2O.............		18°,6	$1,3330_3$	19°,5	1,3329	1,3329
Solution KCl.....	23,57	18,6	$1,3660_7$	19,6	1,3660	1,3659
» $BaCl^2$....	19,54	18,7	$1,3657_1$	18,7	1,3658	1,3657
» $CaCl^2$....	33,07	18,4	$1,4185_7$	20,5	1,4182	1,4181
» Al^2Cl^6....	14,40	18,7	$1,3766_7$	18,2	1,3767	1,3766
» $SnCl^4$....	20,67	18,6	$1,3609_4$	18,2	1,3609	1,3609
» K^4FeCy^6.	13,23	18,2	$1,3160_3$	18,2	1,3610	1,3610

Si remarquable que soit cette concordance de résultats j'ai cru utile de vérifier, par comparaison avec la méthode d'autocollimation, que la constante de l'appareil de Féry est bien la même dans toute l'étendue de sa graduation.

b. Vérification du réfractomètre à l'aide de la méthode d'autocollimation. — J'ai d'abord mesuré les constantes optiques du verre de la cuve du réfractomètre (crown léger Parra-Mantois, de Paris) :

N_D.	A' — D.	C — D.	F — D.	G' — D.
1,5126	0,00559	0,00257	0,00612	0,01106

D'ailleurs la cuve dont je m'étais servi initialement ayant été mise, au bout de quelque temps, hors d'usage, j'ai fait de nouvelles déterminations avec la deuxième cuve, de même verre, pour m'assurer que les anciennes mesures correspondaient bien aux nouvelles, pour des liquides identiques.

([1]) Les indices et dispersions du verre très réfringent du réfractomètre de Pulfrich (flint dense Schott, d'Iéna) sont, pour le modèle employé :

N_D.	C — D.	D — Tl.	D — F.	D — G'.
1,6210	0,00488	0,00549	0,01227	0,02274

Pour avoir les indices de quelques liquides par la méthode d'autocollimation j'ai utilisé le verre suivant (flint lourd Parra-Mantois) :

N_D.	C — D.	F — D.	G' — D.
1,6159	0,00481	0,01201	0,02219

Le Tableau suivant donne les indices obtenus par la méthode absolue et par le réfractomètre de Féry, à la même température :

Corps.	t.	$\frac{dn}{dt}$.	Méthode d'autocollimation.	Réfractomètre de Féry.
H^2O	20°,0	— 0,00010	1,3329	1,3330
Solution $ZnBr^2$	20,0	— 0,00026	1,4111	1,4111
» $S^2O^3Na^2$	20,9	— 0,00019	1,4322 / 1,4320	1,4320

§ II. — Mesure des densités. Titrage des dissolutions.

65. *Mesure des densités*. — Je n'insisterai pas beaucoup sur le principe des diverses méthodes que j'ai employées, entre autres : méthode du flacon, méthode de la balance aérothermique de Collot; elles sont trop classiques pour qu'il soit utile de les décrire longuement. J'indiquerai néanmoins quelques détails qui ont leur importance pour montrer que j'ai toujours réalisé les mesures de densité à une température aussi voisine que possible de la température à laquelle les indices ou la dispersion étaient déterminés.

a. Méthode du flacon. — Elle a été surtout employée lorsque je me servais du réfractomètre de Pulfrich pour mesurer les indices. Les flacons employés avaient une capacité d'environ 11^{cm^3}. Ils étaient placés dans un vase qui recueillait l'eau des conduites lorsqu'elle avait circulé autour du prisme du réfractomètre et à l'intérieur de la cuve à liquide.

Un thermomètre plongé dans ce vase indiquait une température toujours très voisine de celle de la cuve du réfractomètre (écart maximum 0°,3 à 0°,5). J'ai utilisé cette méthode pour vérifier la seconde, chaque fois qu'on pouvait craindre, malgré les précautions prises, l'influence de l'évaporation.

Toutes corrections faites, la densité vraie (l'eau considérée

à $+4^\circ$) est connue avec une approximation de 1 à 2 unités du quatrième ordre décimal ([1]).

b. Méthode de la balance aérothermique. — Elle a été principalement appliquée lorsque le réfractomètre de Féry était employé pour la mesure de l'indice. On sait qu'avec cette balance on peut avoir directement la densité d'un liquide par rapport à celle de l'eau à la même température, prise comme unité. Si la température vient à varier, il est nécessaire de faire des corrections pour tenir compte de cette variation, car le flotteur en verre de volume connu et très voisin de 10^{cm^3} ne déplace un poids d'eau défini qu'à une température également définie. Pour éviter tout calcul, j'ai la plupart du temps opéré comme suit. Pour faire les déterminations de l'indice et de la densité à des températures identiques et peu variables pendant un long laps de temps, j'ai disposé les appareils dans une cave. Cette cave avait, au cours de l'année, plusieurs régimes assez réguliers de température pendant lesquels j'ai surtout expérimenté. J'ai également travaillé dans le laboratoire dans une salle où l'on pouvait retrouver ces régimes de températures de 13°, 15°, 18° et 22°. Pour chaque température précitée, j'avais fait construire un flotteur spécial en verre plein qui, dans l'eau, avait toujours sa poussée compensée par le premier cavalier, pesant 10^g environ ([2]).

De la sorte, j'avais toujours directement, à chacune de ces températures, la densité des solutions en supposant la densité de l'eau égale à 1. J'en déduisais, à l'aide des Tables de densité de l'eau à diverses températures, la densité vraie avec une erreur absolue dont la valeur moyenne était 0,0003, la limite inférieure 0,0002 et la limite supérieure, plus rarement atteinte, 0,0005. La balance fut, d'ailleurs, vérifiée au milieu de mes mesures.

Les flacons contenant les solutions étaient laissés un certain temps dans la salle de mesure. De sorte que la température s'équilibrait parfaitement, et, au moment de la détermination de la den-

---

([1]) La densité vraie D est donné par : $D = D_1 d - a\,(D_1 - 1)$; D_1, densité approchée; d, densité de l'eau à $t°$; $a = 0{,}00129$. La correction sur les poids n'intervient pas.

([2]) Il suffisait d'enlever un peu de verre au flotteur en le limant, ce qui changeait son volume; néanmoins, en agissant sur le fil de platine, le poids du flotteur augmenté de celui du fil restait constant.

sité, il suffisait de prendre la température dans l'éprouvette contenant le liquide et le flotteur : on la contrôlait au besoin à l'aide de thermomètres plongeant dans des flacons pleins d'eau qui séjournaient dans la pièce. J'ai toujours ramené la valeur de l'indice à la température qui correspondait à la détermination de la densité.

66. *Titrage des solutions.* — Le titrage des dissolutions est une opération délicate. Seuls les titrages par pesée directe du corps dissous et de la dissolution permettent d'avoir une grande précision. Il est malheureusement parfois difficile d'opérer ainsi, car on n'a pas toujours des corps bien définis (qu'ils soient anhydres ou cristallisés) ni très purs, ni très secs. J'ai employé ce procédé de titrage chaque fois qu'il a été possible de le faire.

Pour effectuer ces pesées, j'ai employé, suivant la quantité de matière mise en jeu : une balance de Deleuil de 10^{kg} au centigramme, une balance Collot de 1^{kg} au $\frac{1}{10}$ de milligramme; j'ai utilisé également, pour faire quelques vérifications, le modèle, que Curie avait fait récemment réaliser, de 3^{kg} sensible au milligramme, modèle d'une utilité incontestable pour la préparation de solutions titrées. Dans toutes mes autres déterminations, je me suis servi avec le plus grand profit d'une balance Curie de 200^{g}, sensible à $0^{mg},1$, précieuse à cause de la rapidité avec laquelle elle permet de faire une pesée, même d'un corps absorbant l'humidité.

Une première opération nécessaire, dans tous les cas, d'ailleurs, est de procéder à une purification ultime de la matière, achetée déjà chimiquement pure. Mais parfois, même après un pareil traitement, on n'arrive pas rigoureusement au même résultat si l'on titre, en solution, l'acide ou la base du sel. Cela peut provenir : d'une incertitude souvent très différente sur le titrage de l'acide ou celui de la base; d'une impureté qui résiste à la purification [1], et il est heureux, à ce point de vue, que l'indice de

[1] Pour ne donner qu'un exemple, le sulfate de cuivre chimiquement pur du commerce est acide; alors que le rapport calculé est

$$\frac{SO^4}{Cu} = 1,52,$$

un échantillon de SO^4Cu pur a donné 1,50, et bien essoré et desséché 1,52; un autre échantillon m'a donné : première cristallisation, 1,65; quatrième cristallisation, 1,57.

réfraction soit une constante physique assez peu sensible à une telle influence; enfin, on peut supposer que la solution est légèrement décomposée ou dissociée chimiquement, à moins que des combinaisons plus ou moins stables ne s'y forment à l'état soluble.

Dans le cas d'un titrage par pesée, j'opérais sur un volume de 50^{cm^3} environ, lorsqu'il s'agissait de réaliser une seule solution d'un corps. Lorsque je voulais faire plusieurs solutions d'un même corps, j'opérais en prenant une solution type. Lorsque je me proposais de partir de la solution saturée d'un sel, je restais, en réalité, pour la solution type, un peu au-dessous de la concentration maximum, car les solutions salines saturées sont trop difficiles à manier par ce fait qu'elles abandonnent facilement le sel dissous, même s'il n'y a pas d'abaissement sensible de température.

Cette solution initiale était préparée en assez grande quantité et titrée, s'il était possible, par pesée directe du sel et de la dissolution, sinon par un procédé analytique. Le titre était vérifié par une évaporation lente à siccité d'un certain poids de la solution pour un sel anhydre ou bien par une analyse chimique faite sur un certain poids de la solution. ce qui est plus précis que d'opérer sur un certain volume.

Autant de solutions intermédiaires étaient obtenues en mélangeant à 10, 20, 30, ... parties de la solution type, 90, 80, 70, ... parties d'eau (ou de solvant, si la dissolution initiale avait été faite dans un autre liquide que l'eau). Ce mélange était fait à l'aide de burettes, et l'on pouvait s'en tenir à l'opération faite en volume, qu'on amenait, par connaissance de la densité, à être équivalente à l'opération faite en poids. Cette dernière manière d'opérer est néanmoins la plus précise et, malgré sa longueur, je l'ai souvent employée.

Le Tableau suivant montre, pour les solutions de KCl, le faible écart entre les résultats des deux manières d'opérer :

Titrage de la solution type de KCl.

			Pour 100.	
1er Titrage par pesée directe.	Poids de KCl dissous....	201g,29	24,25	
	» la solution.....	830,00		
2° Titrage par évaporation.	Poids de la solution.....	11,6874	24,25	24,27
	» KCl...........	2,8346		
	Poids de la solution.....	11,6742	24,30	
	» KCl...........	2,8370		

Titre adopté (*moyenne*) : 24,26 pour 100.
Solutions dérivées.

Dans la colonne **1** se trouvent les volumes de la solution-type v; la colonne **2** contient les titres des dissolutions dérivées d'après les pesées directes, la colonne **3**, les titres d'après le volume et la densité d, par application de la relation

$$\text{titre de la solution dérivée} = 24,26 \frac{vd}{vd + (100 - v)d'},$$

d' densité du solvant.

1.	Pour 100. 2.	Pour 100. 3.	1.	Pour 100. 2.	Pour 100. 3.
cm³			cm³		
10......	2,77	2,78	60......	15,42	15,43
20......	5,49	5,48	70......	17,74	17,74
30......	8,10	8,09	80......	19,97	19,97
40......	10,61	10,61	90......	22,14	22,14
50......	13,06	13,06	100......	24,26	

Il y a lieu de dire ici que le *titre* précédemment considéré est donné par la *teneur en grammes de sel pour* 100g *de la solution*. Mais nous la représentons aussi, par la suite, par la *concentration en grammes de sel par litre de solution*, ou encore en molécules-grammes par litre ([1]).

J'opérais, en général, sur un poids total de 100g pour chaque solution : je diminuais ainsi les chances d'erreur. Il y a lieu de bien faire attention à ce que les liquides soient intimement

([1]) Il est facile de passer d'une définition à l'autre. Si p est le titre, c'est-à-dire le nombre de grammes du corps dissous dans 100g de solution de densité D, la concentration est $10\,p\,D$ grammes de sel par litre de solution.

mélangés et il y a lieu d'agiter quelque temps la solution dérivée pour activer et assurer le mélange. Il faut se méfier également des différences de concentrations amenées par des variations de température ou par évaporation. Je n'opérais, en général, que dans des flacons fermés par des bouchons rodés à l'émeri ; mais cette précaution est tout juste suffisante si l'on a, par exemple, des solutions alcooliques, et il ne faut pas s'y fier, d'une manière absolue, dans le cas de certaines dissolutions aqueuses. Aussi n'ai-je jamais opéré qu'avec des dissolutions récemment préparées.

La précision obtenue sur la concentration ne peut guère être fixée que dans chaque cas particulier. Elle peut atteindre quelques dix-millièmes ou $\frac{1}{1000}$ dans le cas de la pesée directe. Elle est bien moindre dans le cas de l'analyse chimique, de l'ordre de quelques millièmes, pour les meilleurs dosages. Souvent, elle est bien inférieure et, quelquefois, elle atteint péniblement 1 pour 100.

Il y a lieu de conclure que la concentration d'une solution est moins bien connue que son indice ou sa densité et que la plus grande erreur dans mes résultats vient de la détermination de cette dernière grandeur lorsque j'ai dû avoir recours à l'analyse chimique.

§ III. — Résultats expérimentaux des mesures de réfraction dans le cas de dissolutions aqueuses.

67. *Résultats.* — Les nombreux résultats expérimentaux que nous avons obtenus pour les solutions salines aqueuses sont donnés sous forme de Tableaux. Dans ces Tableaux, les grandeurs indiquées ont les significations suivantes : t température; p, poids du corps dissous pour 100^g de la dissolution ; D_t, densité approchée de la dissolution ; C_t, concentration en grammes par litre de dissolution ; n_D, indice de réfraction de la solution pour la raie du sodium; $\Delta_1 = n - n_e$, $\Delta_2 = g - g_e$, influences optiques du corps dissous en tenant compte de l'influence du solvant d'après la loi de Gladstone ou la loi de Lorentz ; $K_1 = \frac{\Delta_1}{C_1}$, $K_2 = \frac{\Delta_2}{C_2}$.

p.	D_1.	C_1.	n_D.	Δ_1.	Δ_2.	$K_1 10^6$.	$K_2 10^6$.
			SO^4H^2 (1re série) $t = 15°$.				
95,38	1,8364	1749,98	1,4317	0,4034	0,2415	230,5	138,0
89,87	1,8131	1627,96	1,4379	0,3766	2246	231,3	137,9
83,88	1,7641	1478,39	1,4377	0,3428	2015	231,9	137,7
77,33	1,6909	1306,39	1,4312	0,3034	1800	232,2	137,8
70,15	1,6037	1121,58	1,4216	0,2612	1548	232,9	138,0
61,69	1,5122	932,04	1,4104	0,2172	1285	233,0	137,9
52,36	1,4165	741,00	1,3981	0,1731	1022	233,6	138,0
41,99	1,3203	554,03	1,3853	0,1299	766	234,4	138,3
30,14	1,2200	367,38	1,3706	0,0864	508	235,2	138,3
16,18	1,1125	179,84	1,3532	0,0422	248	234,6	138,4
			SO^4H^2 (2e série) $t = 15°$.				
29,68	1,2135	359,85	1,3698	0,0852	0,0504	236,7	140,1
27,20	1,1944	324,49	1,3667	767	453	236,3	139,6
24,60	1,1742	288,59	1,3636	683	403	236,6	140,0
21,92	1,1538	252,68	1,3602	598	353	236,6	140,0
19,15	1,1326	216,69	1,3568	514	304	237,1	140,2
16,26	1,1111	180,51	1,3531	428	253	237,1	140,2
13,26	1,0899	144,39	1,3494	342	202	236,8	140,1
10,15	1,0681	108,31	1,3456	255	150	235,4	139,3
6,93	1,0458	72,40	1,3418	172	101	237,5	140,0
3,41	1,0221	34,82	1,3375	83	49	238,3	140,7
			HCl $t = 15°$.				
35,58	1,1810	419,82	1,4171	0,1636	0,0947	389,7	225,7
32,54	1,1652	378,82	1,4103	1482	859	391,2	226,8
29,39	1,1490	337,39	1,4031	1325	769	392,7	227,9
26,17	1,1322	296,03	1,3954	1166	676	393,9	228,5
22,87	1,1150	254,77	1,3872	1005	582	394,5	228,7
19,28	1,0962	211,16	1,3789	837	487	396,4	230,8
15,72	1,0777	169,26	1,3703	673	392	397,6	231,5
11,93	1,0587	126,18	1,3610	500	282	396,3	231,3
8,12	1,0398	84,35	1,3521	335	195	397,2	231,5
4,13	1,0200	42,09	1,3429	167	98	396,8	232,4

p.	D_1.	C_1.	n_D.	Δ_1.	Δ_2.	$K_1 10^6$.	$K_2 10^6$.
			KCl	$t = 15°$.			
24,26	1,1676	283,00	1,3670	0,0721	0,0423	254,8	149,5
22,14	1,1515	254,72	1,3641	651	382	255,6	150,0
19,97	1,1361	226,67	1,3610	578	339	255,0	150,0
17,74	1,1194	198,40	1,3578	507	297	255,5	149,9
15,42	1,1031	169,94	1,3545	433	254	254,8	149,5
13,06	1,0867	141,79	1,3512	361	212	254,6	149,5
10,61	1,0699	113,43	1,3477	288	169	253,9	148,9
8,10	1,0530	85,22	1,3443	216	126	253,5	148,7
5,49	1,0357	56,81	1,3408	144	84	253,4	148,7
2,77	1,0180	28,17	1,3371	70	41	248,5	145,5
			Na Cl	$t = 15°$.			
25,65	1,1976	306,90	1,3799	0,0829	0,0483	270,2	157,4
23,46	1,1794	276,46	1,3758	747	435	270,2	157,3
21,21	1,1611	245,80	1,3714	666	388	270,9	157,9
18,90	1,1425	215,75	1,3670	582	339	269,7	157,2
16,46	1,1232	184,71	1,3627	498	290	269,6	157,1
14,07	1,1041	155,10	1,3583	419	244	270,1	157,4
11,36	1,0835	122,98	1,3534	331	193	269,1	156,8
8,70	1,0638	92,47	1,3488	249	145	269,3	156,9
5,92	1,0429	61,83	1,3439	166	97	268,5	156,9
2,99	1,0217	30,52	1,3386	80	47	262,1	154,0
			K Br	$t = 15°$.			
36,88	1,3388	493,64	1,3871	0,1053		213,3	
34,07	1,3062	444,62	1,3821	949		213,4	
31,08	1,2727	395,21	1,3769	844		213,5	
27,97	1,2398	346,46	1,3718	739		213,3	
24,64	1,2064	297,03	1,3667	635		213,8	
21,04	1,1734	246,66	1,3615	525		212,8	
17,38	1,1389	197,76	1,3560	422		213,4	
13,46	1,1047	148,56	1,3505	317		213,4	
9,29	1,0700	99,31	1,3450	213		214,5	
4,76	1,0344	49,20	1,3392	106		215,4	

p.	D_1.	C_1.	n_D.	Δ_1.	Δ_2.	$K_1 10^6$.	$K_2 10^5$.
			AzO^3K $t = 15°$.				
19,84	1,1336	224,71	1,3527	0,0497	0,0294	221,1	130,9
18,06	1,1219	202,44	1,3510	444	262	219,3	129,7
16,25	1,1089	180,04	1,3491	394	233	219,4	129,4
14,42	1,0953	157,80	1,3473	347	205	219,9	129,9
12,51	1,0816	135,19	1,3456	300	177	221,9	131,2
10,55	1,0695	112,73	1,3437	247	146	219,1	129,6
8,54	1,0552	90,03	1,3417	198	117	219,9	130,0
6,50	1,0417	67,65	1,3397	149	88	220,3	130,0
4,40	1,0276	45,17	1,3377	101	59	223,6	130,6
2,23	1,0140	22,59	1,3357	51	30	225,8	132,8
			AzO^3Na $t = 15°$.				
40,09	1,3191	528,35	1,3812	0,1176	0,0694	222,6	131,4
37,00	1,2910	477,23	1,3775	1063	627	222,7	131,3
33,71	1,2594	424,16	1,3733	949	560	223,7	132,0
30,25	1,2293	371,53	1,3688	828	488	222,9	131,5
26,64	1,1994	319,13	1,3644	710	418	222,5	131,0
22,82	1,1680	266,30	1,3597	591	348	221,9	130,7
18,77	1,1356	212,96	1,3551	475	280	223,0	131,5
14,48	1,1023	159,47	1,3501	357	210	223,9	131,9
9,96	1,0692	106,40	1,3448	238	140	223,7	131,6
5,13	1,0343	53,00	1,3393	121	71	228,3	134,5
			$S^2O^3Na^2$ $t = 15°$.				
35,78	1,3367	477,84	1,4142	0,1279		267,7	
33,03	1,3069	431,28	1,4075	1156		268,0	
30,10	1,2758	383,68	1,4004	1030		268,4	
27,10	1,2454	337,30	1,3933	905		268,3	
23,85	1,2128	288,99	1,3855	775		268,1	
20,45	1,1810	241,20	1,3778	648		268,6	
16,82	1,1464	192,65	1,3694	514		266,8	
12,98	1,1117	144,17	1,3610	384		266,4	
8,93	1,0750	95,92	1,3521	256		266,9	
4,63	1,0383	48,03	1,3432	130		270,6	

p.	D_1.	C_1.	n_D.	Δ_1.	Δ_2.	$K_1 10^6$.	$K_2 10^6$.
			AzO^3H	$t = 18°$.			
23,51	1,1389	267,39	1,3647	0,0744	0,0458	278,3	171,3
19,27	1,1113	213,85	1,3589	600	369	280,6	172,5
14,83	1,0837	160,49	1,3524	449	276	279,8	172,3
12,52	1,0699	133,76	1,3493	374	230	279,7	172,2
10,15	1,0560	107,03	1,3462	301	185	281,3	173,2
5,21	1,0280	53,49	1,3394	147	90	274,9	168,2
			KOH	$t = 18°$.			
14,63	1,1358	165,94	1,3612	0,0381		229,6	
11,99	1,1108	132,99	1,3561	304		228,5	
9,22	1,0845	99,85	1,3509	229		229,3	
7,78	1,0708	83,19	1,3482	192		230,7	
6,30	1,0566	66,48	1,3451	152		228,6	
3,23	1,0286	33,17	1,3394	77		232,1	
			$NaOH$	$t = 18°$.			
14,39	1,1607	166,79	1,3711	0,0400		239,8	
11,84	1,1320	133,84	1,3646	321		239,8	
9,14	1,1018	100,56	1,3574	238		236,6	
7,73	1,0864	83,86	1,3539	199		237,2	
6,28	1,0701	67,11	1,3501	159		236,9	
3,24	1,0360	33,52	1,3419	79		235,6	
			AzH^4OH	$t = 15°$.			
31,83	0,9393	298,71	1,3424	0,1288		431,2	
25,14	0,9498	238,57	1,3402	1031		431,8	
18,61	0,9613	178,74	1,3384	775		433,6	
15,42	0,9675	149,06	1,3375	646		433,4	
12,26	0,9734	119,23	1,3366	518		434,4	
6,05	0,9860	59,60	1,3349	260		436,3	
			AzO^3Ag	$t = 19°$.			
20,84	1,2030	250,36	1,3581	0,0409		163,4	
17,25	1,1632	200,37	1,3532	326		162,7	
13,39	1,1228	150,13	1,3483	244		162,5	
11,37	1,1019	125,11	1,3457	204		163,0	
9,25	1,0816	99,91	1,3433	163		163,1	
4,82	1,0408	50,10	1,3382	82		163,6	

p.	D_1.	C_1.	n_D.	Δ_1.	Δ_2.	$K_1 10^6$.	$K_2 10^6$.
			SO^4K^2 $t = 15°$.				
7,96	1,0658	84,76	1,3432	0,0160	0,0094	188,8	110,8
6,83	1,0563	72,09	1,3418	136	79	188,6	109,6
5,68	1,0464	59,38	1,3405	113	66	190,3	111,1
4,11	1,0334	42,43	1,3386	81	47	190,9	110,8
2,49	1,0203	25,39	1,3367	49	28	193,0	110,3
1,26	1,0105	12,72	1,3352	24	14	188,7	110,0
			SO^4Na^2 $t = 15°$.				
11,06	1,1032	121,91	1,3498	0,0226	0,0129	185,4	105,8
9,53	1,0887	103,66	1,3476	191	109	184,2	105,1
7,97	1,0738	85,50	1,3454	158	90	184,8	105,4
5,80	1,0534	61,05	1,3420	111	63	181,8	103,2
3,55	1,0327	36,63	1,3390	68	39	185,6	106,4
1,80	1,0167	18,28	1,3364	34	19	185,9	107,2
			$Az H^4 Cl$ $t = 19°$.				
24,25	1,0695	258,94	1,3792	0,1093	0,0646	422,1	249,4
19,68	1,0563	207,55	1,3701	875	517	421,6	249,0
14,94	1,0427	155,53	1,3611	657	388	422,4	249,7
12,54	1,0362	129,73	1,3566	547	323	421,6	249,2
10,10	1,0292	103,78	1,3521	439	259	423,0	249,6
5,13	1,0146	51,97	1,3427	221	130	425,2	250,1
			$Az O^3 Az H^4$ $t = 19°$.				
33,43	1,1451	382,20	1,3762	0,1223	0,0726	320,0	190,0
27,45	1,1174	306,24	1,3682	982	583	320,6	190,3
21,15	1,0881	229,76	1,3597	739	438	321,6	190,6
17,86	1,0734	191,40	1,3554	617	366	322,4	191,2
14,49	1,0598	153,32	1,3512	493	292	321,5	190,5
7,42	1,0297	76,28	1,3421	246	146	322,5	191,4
			$SO^4 (Az H^4)^2$ $t = 19°$.				
28,64	1,1655	333,26	1,3772	0,1002	0,0588	300,7	176,6
23,61	1,1359	267,78	1,3698	808	474	301,7	177,0
18,24	1,1051	201,25	1,3615	605	355	300,6	176,4
15,43	1,0889	167,75	1,3574	507	429	302,2	177,3
12,54	1,0723	134,25	1,3530	406	238	302,4	177,4
6,46	1,0369	66,87	1,3435	204	119	305,0	177,9

p.	D_1.	C_1.	n_D.	Δ_1.	Δ_2.	$K_1 10^6$.	$K_2 10^6$.
			Li Cl (1re série) $t = 19°$.				
16,12	1,0862	174,82	1,3644	0,0609	0,0356	348,3	204,0
13,10	1,0696	139,90	1,3585	489	286	349,5	205,0
9,99	1,0524	104,96	1,3523	368	215	350,6	204,8
8,39	1,0441	87,46	1,3493	307	179	351,0	204,6
6,77	1,0357	70,01	1,3462	246	143	351,3	204,2
3,44	1,0180	34,96	1,3397	123	72	351,8	205,9
			AzO^3Li $t = 19°$.				
19,31	1,1234	216,58	1,3582	0,0563	0,0328	260,0	151,7
15,80	1,0986	173,30	1,3533	452	263	260,8	151,9
12,12	1,0739	129,95	1,3484	340	198	261,7	152,3
10,21	1,0617	108,23	1,3458	283	164	261,5	151,5
8,27	1,0495	86,65	1,3433	226	131	260,8	151,9
3,84	1,0224	39,20	1,3378	103	60	262,8	153,0
			SO^4Li^2 $t = 19°$.				
18,77	1,1677	218,82	1,3642	0,0485	0,0276	221,6	126,2
15,46	1,1354	175,25	1,3588	391	222	223,1	126,6
11,95	1,1035	131,65	1,3531	294	167	223,3	126,8
10,03	1,0872	108,88	1,3500	242	137	222,3	125,8
8,21	1,0704	87,74	1,3468	195	111	222,2	126,5
4,24	1,0359	43,85	1,3402	98	56	223,5	127,7
			Li Cl (2e série) $t = 19°$.				
43,44(1)	1,2821	555,99	1,4305	0,1890		340	
30,31	1,1841	358,11	1,3990	1144		347	
			Li Cl (3e série) $t = 18°$.				
32,16	1,1968	384,31	1,4035	0,1330		346	
25,15	1,1489	288,51	1,3867	1002		347	
17,52	1,1004	192,50	1,3696	672		349	
9,17	1,0523	96,36	1,3519	334		347	
			$t = 24°,1$.				
32,16	1,1959	383,60	1,4029	0,1332		347	
			$t = 30°,0$.				
32,16	1,1947	382,61	1,4023	0,1332		346	

(1) Solution saturée.

p.	D_t.	C_t.	n_D.	Δ_1.	Δ_2.	$K_1 10^6$.	$K_2 10^6$.
			KI $t = 18°,5$.				
37,91	1,3688	518,12	1,3980	0,1148		221,5	
32,35	1,2962	418,67	1,3854	932		222,6	
25,48	1,2209	310,63	1,3722	690		222,1	
21,89	1,1861	259,24	1,3661	574		221,4	
18,08	1,1513	207,84	1,3599	456		219,4	
9,65	1,0751	103,59	1,3463	226		218,1	
			Na I $t = 22°$.				
22,06	1,1960	263,26	1,3690	0,0588		223,3	
18,25	1,1579	210,85	1,3617	467		221,5	
14,16	1,1182	157,99	1,3544	350		221,5	
12,12	1,0986	132,86	1,3508	295		222,0	
9,79	1,0794	105,44	1,3470	230		218,0	
5,08	1,0400	52,72	1,3398	113		214,3	
			Na Br $t = 22°$.				
21,83	1,1946	260,21	1,3663	0,0555		213,2	
18,05	1,1569	208,36	1,3598	443		212,6	
14,01	1,1180	156,29	1,3531	332		212,4	
11,88	1,0990	130,27	1,3498	276		211,8	
9,68	1,0793	104,25	1,3462	218		209,1	
5,02	1,0399	52,09	1,3395	108		207,3	
			SO^4Cu (1re série) $t = 18°$.				
10,79	1,1210	120,80	1,3541	0,0209	0,0115	173,0	95,7
8,83	1,0973	96,76	1,3502	169	93	174,7	96,1
6,77	1,0735	72,58	1,3462	127	70	175,0	96,4
5,70	1,0611	60,40	1,3440	106	58	175,5	95,9
4,62	1,0496	48,43	1,3421	85	46	175,5	95,2
2,35	1,0248	24,15	1,3379	44	24	182,2	99,2
			SO^4Cu (2e série) $t = 15°$.				
16,67	1,1897	198,14	1,3662	0,0356		179,6	
13,02	1,1440	148,82	1,3585	267		179,4	
9,06	1,0967	99,27	1,3503	177		178,3	
4,73	1,0484	49,55	1,3420	89		179,6	

p.	D_1.	C_1.	n_D.	Δ_1.	Δ_2.	$K_1 10^6$.	$K_2 10^6$.
			$(AzO^3)^2Cu$ $t = 16°$.				
20,75	1,1977	248,27	1,3690	0,0525	0,0298	211,5	120,2
18,99	1,1791	222,69	1,3656	471	267	211,5	119,9
17,17	1,1595	198,89	1,3620	418	237	210,2	119,2
13,33	1,1198	149,12	1,3550	314	178	210,6	119,3
11,31	1,1002	124,21	1,3515	262	149	210,9	120,0
9,21	1,0804	99,40	1,3480	210	119	211,3	119,7
4,78	1,0393	49,63	1,3406	107	61	215,6	122,9
			$CuCl^2$ $t = 16°$.				
21,80	1,2290	267,65	1,3868	0,0664	0,0373	248,0	139,4
19,99	1,2072	241,08	1,3820	600	337	248,9	139,7
18,11	1,1858	214,54	1,3769	532	299	248,0	139,3
14,13	1,1408	161,04	1,3665	399	224	247,8	139,1
12,02	1,1184	134,30	1,3612	332	186	247,2	138,5
9,82	1,0956	107,48	1,3558	264	150	245,6	139,5
5,12	1,0484	53,63	1,3446	130	73	242,4	136,1
			$MgCl^2$ (1re série) $t = 15°$.				
16,58	1,1460	189,84	1,3768	0,0580	0,0330	305,5	173,7
13,61	1,1186	152,11	1,3686	463	264	304,4	173,5
10,48	1,0901	114,14	1,3602	348	198	304,9	173,5
8,85	1,0754	95,09	1,3559	290	165	305,0	173,5
7,18	1,0605	76,07	1,3515	232	132	305,0	173,5
3,69	1,0313	38,02	1,3426	114	65	299,8	171,0
			$MgCl^2$ (2e série) $t = 13°$.				
10,67	1,0905	116,29	1,3608	0,0357		307,0	
8,68	1,0744	93,21	1,3557	283		303,6	
6,62	1,0566	69,91	1,3502	210		300,4	
5,57	1,0469	58,28	1,3475	176		302,0	
4,49	1,0363	46,50	1,3448	145		311,8	
2,29	1,0175	23,29	1,3391	73		313,4	
			$(AzO^3)^2Mg$ (1re série) $t = 15°$.				
19,77	1,1517	227,49	1,3639	0,0557	0,0324	244,8	142,6
16,24	1,1219	182,04	1,3580	446	259	245,0	142,2
12,52	1,0923	136,64	1,3521	334	194	244,7	142,0
10,58	1,0765	113,79	1,3490	280	163	246,0	143,2
8,59	1,0605	91,02	1,3458	225	131	247,2	143,9
4,42	1,0299	45,48	1,3396	113	66	248,6	145,1

p.	D_t.	C_t.	n_D.	Δ_1.	Δ_2.	$K_1 10^6$.	$K_2 10^6$.
			$(AzO^3)^2Mg$ (2e série) $t = 15°$.				
12,12	1,0899	131,98	1,3514	0,0320		242,4	
9,86	1,0718	105,59	1,3479	257		243,3	
7,52	1,0541	79,20	1,3443	192		242,4	
6,32	1,0454	66,01	1,3425	159		240,8	
5,10	1,0360	52,80	1,3407	128		242,4	
2,59	1,0168	26,32	1,3369	66		250,7	
			SO^4Mg (1re série) $t = 15°$.				
14,99	1,1628	174,15	1,3639	0,0342	0,0191	196,4	110,0
12,34	1,1313	139,48	1,3585	278	155	199,3	111,2
9,53	1,0998	104,69	1,3526	208	116	198,7	110,8
8,06	1,0836	87,26	1,3495	172	96	197,1	110,0
6,55	1,0676	69,87	1,3463	136	76	194,6	108,8
3,38	1,0345	34,94	1,3401	68	38	194,6	111,5
			SO^4Mg (2e série) $t = 13°$.				
9,94	1,1048	109,76	1,3536	0,0216		198,6	
8,11	1,0845	87,90	1,3496	171		194,5	
6,20	1,0641	65,93	1,3458	127		192,6	
5,22	1,0535	54,96	1,3437	105		191,1	
4,22	1,0429	43,99	1,3417	84		191,0	
2,15	1,0220	21,96	1,3377	40		182,2	
			$(AzO^3)^2Pb$ $t = 13°,5$.				
24,73	1,2644	312,47	1,3688	0,0513		164,1	
20,65	1,2119	250,08	1,3616	408		163,1	
16,19	1,1609	187,82	1,3546	300		159,7	
13,81	1,1345	156,56	1,3512	250		159,7	
11,31	1,1076	125,18	1,3477	200		159,8	
5,94	1,0547	62,61	1,3407	98		156,6	
			$ZnCl^2$ $t = 16°$.				
30,95	1,3072	404,13	1,3939	0,0930		230	
24,66	1,2390	305,20	1,3810	698		229	
17,53	1,1657	204,13	1,3674	469		229	
9,39[1]	1,0882	102,09	1,3525	238		233	

[1] Léger précipité d'oxychlorure.

v.	D_1.	C_1.	n_D.	Δ_1.	Δ_2.	$K_1 10^6$.	$K_2 10^6$.
		$BaCl^2$ (1re série) $t = 13°,5$.					
20,61	1,2122	249,66	1,3682	0,0471		188,7	
16,79	1,1716	196,57	1,3614	362		184,1	
13,30	1,1298	150,15	1,3542	274		182,5	
11,29	1,1088	125,09	1,3510	229		183,0	
9,21	1,0859	99,94	1,3474	185		185,1	
4,79	1,0430	49,93	1,3405	93		186,3	
		$BaCl^2$ (2e série) $t = 15°$.					
22,64	1,2392	280,30	1,3726	0,0529		188,7	
18,84	1,1927	224,50	1,3651	423		188,4	
14,72	1,1452	168,42	1,3571	314		186,4	
12,53	1,1214	140,38	1,3532	261		185,9	
10,24	1,0968	112,21	1,3493	210		187,1	
5,35	1,0480	56,02	1,3412	104		185,6	
		$SrCl^2$ $t = 13°,5$.					
14,11	1,1348	160,01	1,3601	0,0350		218,7	
11,56	1,1087	128,08	1,3549	278		217,7	
8,89	1,0805	95,99	1,3496	212		220,8	
7,50	1,0672	79,98	1,3470	177		221,2	
6,08	1,0544	64,07	1,3443	139		217,0	
3,12	1,0261	31,99	1,3388	72		225,0	
		$CaCl^2$ (1re série) $t = 22°$.					
21,58	1,1958	257,48	1,3879	0,0758		294	
21,10	1,1940	251,38	1,3877	742		295	
17,89	1,1589	206,87	1,3773	606		293	
13,85	1,1220	155,06	1,3666	449		290	
11,75	1,1022	129,22	1,3611	374		289	
9,57	1,0824	103,36	1,3556	299		289	
4,97	1,0419	51,67	1,3442	147		285	
		$CaCl^2$ (2e série) $t = 16°$.					
40,81 (1)	1,3880	565,81	1,4407	0,1668		295	
34,99	1,3248	462,99	1,4238	1367		295	
24,12	1,2085	291,14	1,3922	865		297	
9,90	1,0813	106,92	1,3563	315		295	

(1) Solution saturée.

p.	D_1.	C_1.	n_D.	Δ_1.	Δ_2.	$K_1 10^6$.	$K_2 10^6$.
			$SnCl^4$	$t = 22°$.			
32,90	1,2312	404,17	1,3781	0,1032		255,3	
27,35	1,1861	323,69	1,3694	826		255,1	
21,34	1,1415	243,06	1,3610	622		255,9	
18,15	1,1187	202,59	1,3566	519		256,1	
14,83	1,0951	162,04	1,3522	418		257,9	
7,74	1,0492	81,03	1,3434	213		262,8	
			Al^2Cl^6	$t = 22°$.			
18,17	1,1738	213,28	1,3871	0,0674		316,0	
14,98	1,1408	170,51	1,3768	540		316,6	
11,59	1,1068	128,00	1,3662	406		317,3	
9,81	1,0895	106,64	1,3607	337		316,0	
7,98	1,0722	85,37	1,3553	270		315,1	
4,12	1,0371	42,63	1,3442	133		312,0	
			$(SO^4)^3Al^2$	$t = 22°$.			
12,25	1,1218	137,12	1,3564	0,0288		210,0	
9,44	1,0922	102,87	1,3507	215		209,0	
6,48	1,0623	68,69	1,3447	141		208,1	
3,33	1,0317	34,28	1,3388	69		200,0	
			SO^4Tl^2	$t = 13°$.			
3,39	1,0322	34,97	1,3368	0,0040		114,3	
1,72	1,0160	17,47	1,3352	20		114,5	
			SO^3Na^2	$t = 19°$.			
16,62	1,1613	192,72	1,3658	0,0433		224,6	
13,68	1,1314	154,55	1,3601	348		225,1	
10,56	1,1004	116,02	1,3538	260		224,1	
8,93	1,0843	96,68	1,3508	219		226,5	
7,25	1,0677	77,29	1,3474	175		226,4	
3,74	1,0340	38,61	1,3404	89		230,5	
			AzO^2K	$t = 15°$.			
13,43	1,0856	145,67	1,3461	0,0327		224,5	
10,92	1,0690	116,62	1,3435	259		222,0	
8,32	1,0521	87,53	1,3411	194		221,7	
6,99	1,0438	72,89	1,3399	162		222,0	
5,64	1,0349	58,31	1,3386	129		221,2	

p.	D_1.	C_1.	n_D.	Δ_1.	Δ_2.	$K_1 10^6$.	$K_2 10^6$.
			$SnCl^2$	$t = 15°$.			
33,73	1,2217	411,71	1,3855	0,1155		281	
18,55	1,1114	206,02	1,3591	570		277	
			$HgCl^2$	$t = 13°$.			
5,22	1,0447	54,50	1,3381	0,0079		141,3	
2,67	1,0220	27,27	1,3358	39		143,0	
			ClO^3K	$t = 18°$.			
5,65	1,0357	58,44	1,3381	0,0125		213,9	
2,87	1,0177	29,17	1,3355	61		209,1	

Constantes de l'eau.

t.	D.	n_D.	$K_1 10^6$.	$K_2 10^6$.
13°	0,9994	1,3337	333,9	206,2
14	0,9993	1,3336	333,8	206,1
15	0,9991	1,3335	333,8	206,1
16	0,9990	1,3334	333,7	206,1
17	0,9988	1,3333	333,7	206,1
18	0,9986	1,3332	333,7	206,1
19	0,9984	1,3331	333,6	206,0
20	0,9982	1,3330	333,6	206,0
21	0,9980	1,3329	333,6	206,0
22	0,9978	1,3328	333,5	206,0

68. Influence de la longueur d'onde de la radiation employée. — On trouvera, dans les résultats donnés pour la dispersion, quelques chiffres qui, joints à ceux de Schütt sur les solutions de Na Cl, m'ont permis de dresser le Tableau suivant :

p.	D_1.	C_1.	n_D.	Δ_1.	Δ_2.	$K_1 10^6$.	$K_2 10^6$.
			$SnCl^4$	$t = 22°$.			
32,90	1,2312	404,17	1,3781	0,1032		255,3	
27,35	1,1861	323,69	1,3694	826		255,1	
21,34	1,1415	243,06	1,3610	622		255,9	
18,15	1,1187	202,59	1,3566	519		256,1	
14,83	1,0951	162,04	1,3522	418		257,9	
7,74	1,0492	81,03	1,3434	213		262,8	
			Al^2Cl^6	$t = 22°$.			
18,17	1,1738	213,28	1,3871	0,0674		316,0	
14,98	1,1408	170,51	1,3768	540		316,6	
11,59	1,1068	128,00	1,3662	406		317,3	
9,81	1,0895	106,64	1,3607	337		316,0	
7,98	1,0722	85,37	1,3553	270		315,1	
4,12	1,0371	42,63	1,3442	133		312,0	
			$(SO^4)^3Al^2$	$t = 22°$.			
12,25	1,1218	137,12	1,3564	0,0288		210,0	
9,44	1,0922	102,87	1,3507	215		209,0	
6,48	1,0623	68,69	1,3447	141		208,1	
3,33	1,0317	34,28	1,3388	69		200,0	
			SO^4Tl^2	$t = 13°$.			
3,39	1,0322	34,97	1,3368	0,0040		114,3	
1,72	1,0160	17,47	1,3352	20		114,5	
			SO^3Na^2	$t = 19°$.			
16,62	1,1613	192,72	1,3658	0,0433		224,6	
13,68	1,1314	154,55	1,3601	348		225,1	
10,56	1,1004	116,02	1,3538	260		224,1	
8,93	1,0843	96,68	1,3508	219		226,5	
7,25	1,0677	77,29	1,3474	175		226,4	
3,74	1,0340	38,61	1,3404	89		230,5	
			AzO^2K	$t = 15°$.			
13,43	1,0856	145,67	1,3461	0,0327		224,5	
10,92	1,0690	116,62	1,3435	259		222,0	
8,32	1,0521	87,53	1,3411	194		221,7	
6,99	1,0438	72,89	1,3399	162		222,0	
5,64	1,0349	58,31	1,3386	129		221,2	

p.	D_1.	C_1.	n_D.	Δ_1.	Δ_2.	$K_1 10^6$.	$K_2 10^6$.
			$SnCl^2$	$t = 15°$.			
33,73	1,2217	411,71	1,3855	0,1155		281	
18,55	1,1114	206,02	1,3591	570		277	
			$HgCl^2$	$t = 13°$.			
5,22	1,0447	54,50	1,3381	0,0079		141,3	
2,67	1,0220	27,27	1,3358	39		143,0	
			ClO^3K	$t = 18°$.			
5,65	1,0357	58,44	1,3381	0,0125		213,9	
2,87	1,0177	29,17	1,3355	61		209,1	

Constantes de l'eau.

t.	D.	n_D.	$K_1 10^6$.	$K_2 10^6$.
13°	0,9994	1,3337	333,9	206,2
14	0,9993	1,3336	333,8	206,1
15	0,9991	1,3335	333,8	206,1
16	0,9990	1,3334	333,7	206,1
17	0,9988	1,3333	333,7	206,1
18	0,9986	1,3332	333,7	206,1
19	0,9984	1,3331	333,6	206,0
20	0,9982	1,3330	333,6	206,0
21	0,9980	1,3329	333,6	206,0
22	0,9978	1,3328	333,5	206,0

68. Influence de la longueur d'onde de la radiation employée. — On trouvera, dans les résultats donnés pour la dispersion, quelques chiffres qui, joints à ceux de Schütt sur les solutions de Na Cl, m'ont permis de dresser le Tableau suivant :

				K.10⁶.									
				$\frac{n-1}{d}$.					$\frac{n^2-1}{(n^2+2)d}$.				
Corps.	t.	p.	C_1.	H_α.	D.	Tl.	H_β.	H_γ.	H_α.	D.	Tl.	H_β.	H_γ.
Na Cl	18,1	25		268,3	270,3	272,9	275,9	280,2	156,0	157,3	158,5	159,9	162,2
»	18,9	19,91	228,19	268,9	270,6	273,8	275,9	280,4	156,6	157,8	158,8	160,5	162,7
»	18,1	15		268,8	270,8	273,3	276,4	281,0	156,6	157,8	159,0	160,9	163,2
»	»	10		269,2	271,2	273,7	276,8	281,6					
»	»	5		269,3	271,1	273,8	277,0	281,7	157,4	158,8	159,6	162,2	164,6
»	»	3		269,9	271,6	274,5	277,1	282,3					
K Cl	18,7	23,57	273,62	253,9	255,9	257,8	260,2	264,5	149,5	150,5	151,0	152,8	154,9
»	19,1	13,99	152,59	255,1	256,9	259,2	261,3	265,4	150,2	151,2	152,3	153,4	155,6
»	19,1	4,97	51,21	254,2	256,0	258,3	260,5	264,2	149,5	150,9	151,5	153,3	155,1
$CaCl^2$	18,8	33,07	430,47	294,7	297,0	299,6	302,5	307,4	167,8	169,0	170,2	171,7	174,0
»	14,8	19,59	229,50	297,3	299,6		305,4	310,3	169,5	170,7		173,5	175,8
»	14,9	6,85	72,34	297,6	300,1		305,6	310,9	169,9	171,6		174,3	176,8

69. Influence de la température :

		K.10^6.							
		$\frac{n-1}{d}$.				$\frac{n^2-1}{(n^2+2)d}$.			
Corps.	t.	H_α.	D.	H_β.	H_γ.	H_α.	D.	H_β.	H_γ.
Alcool....	15°,2	455,7	457,7	463,1	467,5	279,0	280,2	283,2	285,6
»	11,5	454,4	456,6	462,0	466,4	278,3	279,5	282,5	284,8
H^2O.....	18,6	331,7	333,5	337,6	340,9	205,0	206,0	208,3	210,1
»	14,9	331,9	333,7	337,8	341,0	205,1	206,1	208,4	210,2
»	10,1	332,0	333,8	337,9	341,2	205,2	206,2	208,5	210,3
KI $p = 32,06$	18,8	218,3	221,2	228,7	235,2	126,7	128,2	132,1	135,5
»	15,0	217,8	220,8	228,2	234,9	126,3	127,9	131,7	135,1
»	10,1	218,3	221,2	228,7	235,0	126,4	128,0	131,8	135,1
Al^2Cl^6 $p = 13,86$	18,8	314,2	317,3	324,2	329,5	176,8	178,4	181,7	184,3
»	15,0	313,2	316,4	323,5	328,9	176,2	177,8	181,2	183,7
»	10,1	312,6	315,7	322,6	327,7	175,3	176,9	180,3	182,8

On sait que l'indice de réfraction d'un corps liquide diminue quand la température augmente ; il en est de même, en général, de son pouvoir réfringent moléculaire, les variations étant bien plus faibles lorsque ce pouvoir réfringent est défini par la loi de Lorentz au lieu de l'être par la loi de Gladstone. L'indice d'un corps solide varie d'une manière plus compliquée. D'après Dufet, l'indice, calculé d'après la loi de Gladstone, varierait pour une solution étendue, comme celui d'un liquide ; pour une solution concentrée, comme celui d'un solide. L'indice d'une dissolution, comme celui d'un liquide, varie, en général, en sens inverse de la température, et cette variation ne paraît pas suivre une loi simple.

Peu de recherches paraissent avoir été faites pour déterminer directement l'influence de la température sur les propriétés optiques des corps dissous. Gladstone et Hibbert ont donné des résultats numériques, pour des intervalles de température assez notables et, d'après ces résultats, le pouvoir réfringent moléculaire paraît peu varier avec la température ou, en général, diminuer quand la température augmente.

Cependant si l'on calcule, pour différentes températures, l'indice n_s d'un corps dissous, ou l'influence optique de ce corps sur la propagation de la lumière, $\Delta_1 = n_s - 1$ (loi de Gladstone) ou $\Delta_2 = \frac{n_s^2 - 1}{n_s^2 + 2}$ (loi de Lorentz), on trouve que ces grandeurs ne varient pas beaucoup, quelle que soit la température considérée. D'après ce fait, la constante optique du corps dissous, définie par l'une des relations $K_1 = \frac{\Delta_1}{C}$ ou $K_2 = \frac{\Delta_2}{C}$ (C, concentration en grammes par litre), doit varier dans le même sens que la température, et il en est, par conséquent, de même pour le pouvoir réfringent moléculaire, qui peut être considéré comme le produit de la constante optique par le poids moléculaire; en effet, si, par exemple, la température augmente, les quantités K_1 ou K_2 doivent augmenter, puisque le numérateur reste sensiblement constant et que le dénominateur C diminue. Toutefois, les variations de la constante optique ou du pouvoir réfringent moléculaire ne sont nettement visibles que pour des écarts de température assez notables; sans cela ces variations sont de l'ordre de grandeur des erreurs expérimentales.

Le Tableau suivant montre la validité de ces conclusions, d'après des expériences de Bender et des expériences personnelles :

	t.	10°.	20°.	40°.	60°.
NaCl	Δ_1	0,0707	0,0707	0,0707	0,0707
$p = 22^g,5$	$K_1 . 10^6$	268,1	269,1	271,4	274,3
pour 100^g	Δ_2	0,0411	0,0411	0,0411	0,0411
de solution	$K_2 . 10^6$	155,8	156,5	157,9	159,5
	Δ_1		0,0630	0,0631	0,0631
NaCl	$K_1 . 10^6$		270,0	272,2	275,3
$p = 20,31$	Δ_2		0,0366	0,0367	0,0368
	$K_2 . 10^6$		156,8	158,8	160,8
	Δ_1		0,0571	0,0571	0,0569
KCl	$K_1 . 10^6$		256,4	258,4	260,2
$p = 19,71$	Δ_2		0,0335	0,0337	0,0337
	$K_2 . 10^6$		150,4	152,3	154,0

	t.	15°.	22°,5.	35°.	50°.
NaCl $p = 19,56$	Δ_1........	0,0605	0,0605	0,0605	0,0605
	$K_1.10^6$....	269,7	270,4	271,8	273,8
	Δ_2........	0,0351	0,0352	0,0352	0,0352
	$K_2.10^6$....	156,4	157,3	158,1	159,3
AzO^3K $p = 17,19$	Δ_1........	0,0420	0,0421	0,0421	0,420
	$K_1.10^6$....	219,1	220,4	221,7	222,9
	Δ_2........	0,0249	0,0249	0,0250	0,0250
	$K_2.10^6$....	129,9	130,3	131,6	132,7
Hydrate de chloral $p = 21,01$	Δ_1........	0,0685	0,0684	0,0686	0,0683
	$K_1.10^6$....	296,0	296,3	297,8	299,6
	Δ_2........	0,0407	0,0407	0,0407	0,0406
	$K_2.10^6$....	175,9	176,3	177,2	178,1

En résumé, l'indice d'un corps dissous varie peu avec la température; la variation de la constante optique ou du pouvoir réfringent moléculaire d'un corps dissous, sous l'influence de la température, semble surtout provenir du changement de volume de la solution et paraît se produire dans le même sens que la variation de température. Quant à la dispersion du corps dissous ou à la dispersion moléculaire, elle est, en première approximation, indépendante de la température.

70. Précision des mesures. — Je donnerai, à titre d'exemple, les erreurs commises dans le cas de quelques solutions dosées chimiquement (SO^4H^2) ou par pesée directe (KCl) en admettant que l'indice de l'eau soit connue exactement :

Corps.		Erreurs relatives pour 100 sur						Erreurs absolues sur			Valeurs de	Erreur relative sur	
	p.	p.	D.	C_1.	$100 - p$.	D_1.	$n_e - 1$.	n.	n_e.	$n - n_e$.	$n - n_e$.	Δ_1. pour 100	K_1. pour 100
SO^4H^2	95,38	0,4	0,05	0,45	10	0,05	10,05	0,0001	0,0028	0,0029	0,4034	0,71	1,16
»	29,68	0,4	0,02	0,42	0,1	0,02	0,12	0,0001	0,0003	0,0004	0,0852	0,47	0,89
»	3,41	0,42	0,02	0,44	0,01	0,02	0,03	0,0001	0,0001	0,0002	0,0083	2,41	2,85
K Cl........	24,26	0,05	0,02	0,07	0,01	0,02	0,03	0,0001	0,0001	0,0002	0,0721	0,29	0,36
»	2,77	0,07	0,02	0,09	0,00	0,02	0,02	0,0001	0,0001	0,0002	0,0070	2,86	2,95
Alcool	87,68	0,1	0,01	0,11	2,30	0,01	2,31	0,0001	0,0008	0,0009	0,3290	0,27	0,38
»	8,15	0,1	0,01	0,11	0,11	0,01	0,12	0,0001	0,0004	0,0005	0,0363	1,37	1,48

Corps.	p.	Erreur sur C_1 (p. 100).	Erreurs absolues sur			Valeur de $g_t = \Delta_2$.	Erreur relative sur	
			g.	g_e.	$g_t = \Delta_2$.		Δ_2.	K_2. pour 100
K Cl.........	24,26	0,07	0,00020	0,00005	0,00025	0,0423	0,6	0,67
»	2,77	0,09	0,00020	0,00004	0,00024	0,0041	5,85	5,94

Ces résultats montrent nettement l'influence de l'erreur due au titrage et permettent de voir avec quelle approximation il faut supposer connues les valeurs de K_1 ou de K_2 (¹), suivant le titre de la solution.

§ IV. — Résultats expérimentaux des mesures de dispersion pour quelques dissolutions salines.

Il importait dans ces recherches d'avoir une assez grande précision. J'ai employé, à cet effet, le réfractomètre de Pülfrich qui, par mesure différentielle de la dispersion, peut donner cette grandeur avec une approximation de deux unités sur la cinquième décimale. Sur chaque solution et pour chaque raie je faisais un certain nombre de déterminations dont je prenais la moyenne. On a vu que la température influe peu sur la dispersion; cependant, pour être certain de la valeur absolue de l'indice, j'ai vérifié quelques résultats avec le spectroréfractomètre de Féry.

Comme l'erreur la plus importante vient de la détermination de la concentration, j'ai opéré surtout avec des corps dont il était facile de faire une dissolution par pesée directe du sel et en prenant une quantité assez considérable de matière (²); cependant, dans quelques cas, j'ai dû employer les procédés analytiques et j'ai fait alors assez de titrages pour répondre de la teneur de la solution avec une assez grande précision.

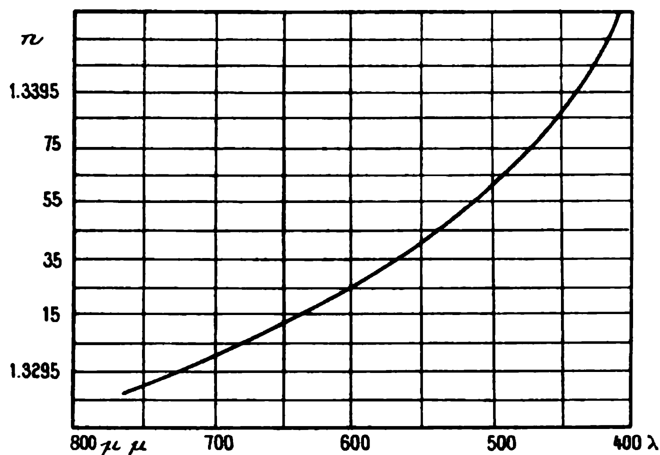
Je pense ainsi que, dans les calculs des constantes optiques, on peut compter au plus sur quatre chiffres exacts; l'erreur porte parfois sur le quatrième chiffre.

(¹) L'erreur sur les solutions à faible titre vient, on le voit, surtout de l'erreur sur n qui entraîne déjà sur Δ une erreur de 1 pour 100 et même plus. D'après les erreurs relatives indiquées, les valeurs de K_1 et de K_2 peuvent, en général, être prises avec 4 chiffres pour les concentrations placées en tête des Tableaux (l'erreur absolue portant souvent sur le 4ᵉ chiffre), et avec 3 chiffres pour celles placées à la fin de ces Tableaux. J'ai indiqué néanmoins les valeurs de K_1 et K_2 avec 4 chiffres, quelle que soit la concentration, afin de permettre, s'il y a lieu, de forcer le 3ᵉ chiffre d'une unité.

(²) Le sel pouvait être anhydre ou cristallisé; il suffisait qu'il se desséchât bien. De la quantité de sel normal bien cristallisé, on déduit la teneur en sel anhydre.

A cause de l'incertitude qui règne sur la valeur de la dispersion de l'eau, j'ai déterminé à nouveau cette grandeur, pour le spectre visible, par la méthode d'autocollimation.

Fig. 33.



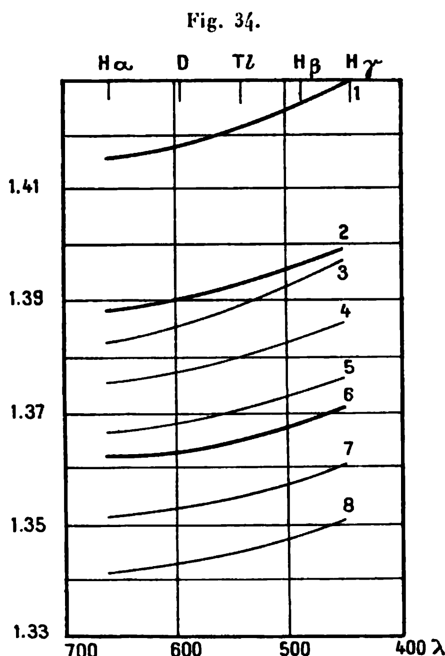
La figure 33 montre la régularité des résultats obtenus.

Dispersions de l'eau dans le spectre visible.

t.							
Réfraction.	Dispersion.	n_D.	$D - K_\alpha$.	D — C.	D — F.	D — G'.	$D - h(H_\delta)$.
20°,0	20°,1	1,3329	0,00414	0,00184	0,00411	0,00737	0,00918
20,1	20,1	1,3329	422	186	413	735	926
20,2	20,4	1,3329	420	182	414	734	928
20,4	20,6	1,3329	416	186	414	733	926
20,1	20,5	1,3329	420	183	414	736	931
20,0	20,5	1,3330	417	183	414	735	924
19,8	20,6	1,3330	415	185	413	737	926
19,6	20,2	1,3330	420	186	412	737	924
20,1	20,5	1,3329	423	186	414	734	924
20,5	20,2	1,3329	418	184	412	732	924
20°,2		1,3329	0,00419	0,00185	0,00413	0,00735	0,00925

J'ai ensuite déterminé la dispersion des solutions suivantes, à diverses températures.

Fig. 34.



1. — $CaCl^2$. 2. — $SnCl^2$ (dans l'alcool). 3. — KI. 4. — $(AzO^3)^2Pb$. 5. — NaCl. 6. — C^2H^6O. 7. — PO^4Na^3. 8. — SO^4K^2.

La figure 34 indique, pour quelques corps, *la variation de n avec* λ.

Corps.	t.	p.	$D_{\frac{t}{4}}$.	n_D.	Dispersions. D — C.	Tl — D.	F — D.	G′ — D.
NaCl....	18°,9	19,91	1,1461	$1,3679_9$	0,00218	0,00231	0,00499	0,00897
»	18,2	20,00	1,1462	$1,3679_0$	217	»	498	897
KCl	18,7	23,57	1,1609	$1,3659_4$	214	224	485	888
»	19,1	13,99	1,0907	$1,3520_9$	199	214	453	817
»	19,1	4,97	1,0303	$1,3396_6$	188	199	427	760
$CaCl^2$...	18,8	33,07	1,3017	$1,4184_2$	260	280	598	1085
»	14,8	19,59	1,1715	$1,3830_9$	224	»	522	935
»	14,9	6,85	1,0560	$1,3499_5$	198	»	444	798

Corps.	t.	p.	$D\frac{t}{4}$.	n_D.	Dispersions D—C.	Tl—D.	F—D.	G′—D.
KI........	18,8	32,06	1,2953	$1,3853_7$	0,00281	»	0,00671	0,01232
Al^2Cl^6.....	18,8	13,86	1,1343	$1,3757_4$	224	»	509	911
»	18,7	14,40	1,1365	$1,3767_1$	224	0,00241	517	921
SO^4Am^2...	15,0	38,35	1,2196	$1,3817_0$	209	»	474	841
$BaCl^2$....	18,7	19,54	1,1988	$1,3657_1$	209	218	467	853
$SnCl^4$.....	18,6	20,67	1,1351	$1,3609_4$	213	224	489	878
SO^4K^2....	19,0	8,55	1,0687	$1,3432_2$	188	196	417	742
SO^4Li^2....	14,8	23,32	1,2112	$1,3727_6$	202	»	446	793
SO^4Zn....	14,6	22,46	1,2720	$1,3777_0$	216	»	455	812
AzO^3K....	16,3	21,08	1,1420	$1,3536_4$	204	»	473	848
$(AzO^3)^2Pb$.	16,3	30,10	1,3363	$1,3777_0$	241	»	562	1018
AzO^3Am..	9,8	31,33	1,1388	$1,3751_7$	233	»	543	983
$AmCl$.....	9,8	20,31	1,0605	$1,3727_6$	227	»	512	924
CO^3K^2....	16,2	34,37	1,3168	$1,3859_4$	218	»	476	874
PO^4Na^3...	18,7	8,73	1,0933	$1,3530_3$	195	203	433	776
K^4FeCy^6..	18,2	12,23	1,0916	$1,3609_9$	220	233	509	932
$K^6Fe^2Cy^{12}$.	14,8	16,88	1,0959	$1,3623_8$	226	»	586	G′ absorbée
H^2O......	18,6	»	0,9985	$1,3330_3$	183	190	411	732
C^2H^6O....	15,2	»	0,7951	$1,3639_0$	176	»	431	779

Corps dissous dans l'eau et l'alcool.

Corps.	t.	p.	$D\frac{t}{4}$.	n_D.	D—C.	Tl—D.	F—D.	G′—D.
$CaCl^2$.....	15,2	11,97						
H^2O.......	»	2,00	0,8920	$1,3886_2$	0,00201	»	0,00478	0,00864
C^2H^6O....	»	86,03						
$SnCl^2$.....	11,6	11,76						
H^2O.......	»	19,16	0,9486	$1,3909_2$	204	»	498	903
C^2H^6O....	»	69,08						

BIBLIOGRAPHIE.

Abréviations.

C. R. — Comptes rendus de l'Académie des Sciences.
J. Ph. — Journal de Physique pure et appliquée.
J. Ch. ph. — Journal de Chimie physique.
Ann. Ch. Ph. — Annales de Chimie et de Physique.
Ann. E. N. S. — Annales de l'École Normale Supérieure.
Ann. Obs. — Annales de l'Observatoire de Paris.
Bull. Soc. Ph. — Bulletin de la Société de Physique.
Bull. Soc. chim. — Bulletin de la Société chimique.
Bull. Ac. Sc. Belgique. — Bulletin de l'Académie royale de Belgique.
Phil. Trans. — Philosophical Transactions of the Royal Society of London.
Phil. Mag. — Philosophical Magazine and Journal of Science.
Proc. Roy. Soc. — Proceedings of the Royal Society of London.
British Ass. Rep. — British Association Repertorium.
J. ch. Soc. — Journal of the Chemical Society.
Ch. News. — Chemical News.
Ph. Rev. — Physical Review.
Amer. ch. J. — American chemical Journal.
Chem. Ber. — Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft.
Wien. Ber. — Sitzungsberichte der kaiserlichen Akademie der Wissenschaften zu Wien.
Ph. Z. — Physikalische Zeitschrift.
Z. f. ph. Ch. — Zeitschrift für physikalische Chemie.
Z. f. anorg. Ch. — Zeitschrift für anorganische Chemie.
J. f. prakt. Ch. — Journal für praktische Chemie.
Z. f. Inst. — Zeitschrift für Instrumentenkünde.
Pogg. Ann. — Annalen der Physik (Poggendorff).
Wied. Ann. — Annalen der Physik (Wiedemann).
Drude Ann. — Annalen der Physik (Drude).
Ann. der Phys. — Annalen der Physik (Wien et avant).
Beibl. — Beiblätter zu den Annalen der Physik.
Arc. néerl. — Archives néerlandaises.
Rec. Tr. Pays-Bas. — Recueil des Travaux chimiques des Pays-Bas.
Gazz. — Gazzetta chimica italiana.
Nuo. Cim. — Nuovo Cimento.

Mémoires.

ABATI (G.). — Sur le pouvoir réfringent et dispersif du silicium dans ses composés (*Z. f. ph. Ch.*, t. LXVI, 1898, p. 353).

ABBE. — Nouvel appareil pour la mesure des indices, Iéna, 1874 (*Wied. Ann.*, t. XLV, 1892, p. 609. *Voir* Pülfrich et Erfle).

ABEGG. — Sur une théorie de la valence (*Z. f. anorg. Ch.*, t. XXXIX, 1904, p. 330).

ANDREWS (N. LANNCELOT) et ENDE (Carl). — Étude des propriétés physiques des solutions de LiCl dans l'alcool amylique (*Z. f. ph. Ch.*, t. XVII, 1895, p. 141).

BARBIER (Ph.) et ROUX (L.). — Recherches sur la dispersion des solutions aqueuses (*C. R.*, t. CX, 1890, p. 457).

— Sur les accroissements moléculaires de dispersion des solutions salines (*C. R.*, t. CX, 1890, p. 527).

— Sur la dispersion dans les composés organiques (alcools de la série grasse) (*C. R.*, t. CX, 1890, p. 1071).

— Recherches sur la dispersion dans les composés organiques (éthers-oxydes) (*C. R.*, t. CXI, 1890, p. 180).

— Recherches sur la dispersion dans les composés organiques (acides gras) (*C. R.*, t. CXI, 1890, p. 235).

BARY (P.). — Sur les indices de réfraction des solutions salines (*C. R.*, t. CXIV, 1892, p. 827).

— Sur la composition des solutions aqueuses de sels, d'après les indices de réfraction (*C. R.*, t. CXVIII, 1894, p. 71).

BAUD. — Solutions aqueuses de pyridine (*C. R.*, t. CXLVIII, 1909, p. 96).

BAUER (ED.). — Contribution à l'étude physico-chimique des pseudo-acides (*Thèse*, Nancy, 1904).

BAUER et MULLER. — Étude optique de la fonction isonitrosée. Influence des radicaux négatifs (*J. Ch. ph.*, t. I, n° 3, 1903, p. 190).

— Sur une méthode optique différentielle de diagnose des pseudo-acides (*J. Ch. ph.*, t. I, n° 3, 1903, p. 203).

BEDSON et WILLIAMS (Carletton). — Réfraction spécifique de corps solides dissous (*Chem. Ber.*, t. XIV, 1881, p. 2549).

BEER (A.) et KREMERS (P.). — Sur les indices de réfraction de solutions de sels dans l'eau (*Pogg. Ann.*, t. CI, 1857, p. 133).

BENDER (C.). — Indices de réfraction des solutions normales de sels (*Wied. Ann.*, t. XXXIX, 1890, p. 89; t. LXVIII, 1899, p. 343; t. LXIX, 1889, p. 676. — *Drude Ann.*, t. II, 1900, p. 186; t. VIII, 1902, p. 109).

BERGHOFF. — Détermination des indices de réfraction des solutions de S et P dans CS^2, d'après la méthode du prisme et de l'échelle (*Z. f. ph. Ch.*, t. XV, 1894, p. 422).

BERTHELOT (M.). — Pouvoirs réfringents spécifiques (*Ann. Ch. ph.*, 3e série, t. XLVIII, 1856, p. 343).

BIOT et ARAGO. — Mémoires de l'Institut, 1806, t. VII, p. 301.

Bordier (H.). — Variation de l'indice de réfraction d'un électrolyte soumis à l'action du courant (*C. R.*, t. CXXXIII, 1904, p. 194).

Borgesius (A.-H.). — Description d'un réfractomètre interférentiel. Réfraction et dispersion moléculaire de divers sels en solution (*Wied. Ann.*, t. LIV, 1895, p. 221).

Borner. — Indices de solutions (*Inaug. Diss.*, Marburg, 1869. — *Lehrbuch der experimental Physik*, von Wullner, t. II, 1875, p. 155).

Bouty (E.). — Application de l'électromètre à l'étude des équilibres chimiques (*J. Ph.*, 2e série, t. VII, 1888, p. 370).

Bremer (G.-J.-W.). — Indices de réfraction de solutions de $CaCl^2$ (*Arc. néerl.*, 2e série, t. V, 1903, p. 202; Livre jubilaire dédié à Lorentz, La Haye, 1890, p. 202).

Brühl. — Divers Mémoires sur la réfraction et la dispersion des composés organiques, sur la tautomérie (*Z. f. ph. Ch.*, t. XVI, 1895, p. 214, 522; t. XXI, 1896, p. 387; t. XXII, 1897, p. 388, 409; t. XXXIV, 1900, p. 42. — *J. f. prakt. Ch.*, t. XLIX, 1894, p. 201; t. L, 1894, p. 119. — *Chem. Ber.*, t. XXVII, 1894, p. 1064; t. XXXVI, 1903, p. 3641; t. XXIV, 1894, p. 656, 2823; t. XXVII, 1894, p. 2378; t. XXIX, 1896, p. 2902; t. XXXVI, 1903, p. 3635).

Brühl et Schrœder. — Combinaisons salines de corps organiques en dissolution (*Z. f. ph. Ch.*, t. L, 1904, p. 1; t. LI, 1905, p. 1, 513. — *Chem. Ber.*, t. XXXVIII, 1905, p. 220).

Buchkremer. — Indices de divers mélanges et dissolutions (*Z. f. ph. Ch.*, t. VI, 1890, p. 161).

Bussy et Buignet. — Indices de solutions de CAzH (*Ann. Ch. Ph.*, 4e série, t. III, 1864, p. 240).

Carvallo. — Sur les théories et formules de dispersion (*Congrès de Physique*, t. II, 1900, p. 175).

Charpy. — Recherches sur les solutions salines (*Thèse*, Paris, 1892).

Chéneveau (C.). — Sur l'indice de réfraction des solutions (*C. R.*, t. CXXXVIII, 1904, p. 1483).

— Sur les pouvoirs réfringents des corps dissous. Lois approchées (*C. R.*, t. CXXXVIII, 1904, p. 1578).

— Sur l'indice de réfraction des solutions (*C. R.*, t. CXXXIX, 1904, p. 361).

— Sur l'indice de réfraction des corps dissous dans d'autres dissolvants que l'eau (*C. R.*, t. CXLII, 1906, p. 1520).

— Sur le spectro-réfractomètre à liquides de M. Ch. Féry (*J. Ph.*, 4e série, t. V, 1906, p. 649. — *Bull. Soc. Ph.*, 2e fasc., 1906, p. 145).

— Sur la valence de la molécule saline dissoute, déduite des propriétés dispersives de la solution et de la théorie des électrons (*C. R.*, t. CXLV, 1907, p. 176).

— Recherches sur les propriétés optiques des solutions et des corps dissous (*Thèse*, Paris, 1907. — *J. Ph.* mai 1908. — *Ann. Ch. Ph.*, t. XII, 8e série, octobre 1907, p. 218; novembre 1907, p. 289).

— Influence de la température sur les propriétés optiques des corps dissous (*C. R.*, t. CXLV, 1907, p. 1332).

— Recherches sur les propriétés optiques des corps dissous dans des solutions très étendues (*Ann. Ch. Ph.*, 8e série, t. XXI, 1910, p. 36. — *C. R.*, t. CL, 1910, p. 866).

— Sur un goniomètre-réfractomètre autocollimateur (*J. Ph.*, t. IX, 4e série, 1910, p. 823).

Chilesotti (A.). — Pouvoir réfringent de quelques hydrocarbures avec plusieurs noyaux benzéniques (*Gazz.*, t. XXX, I, 1900, p. 149).

Christiansen. — Sur les indices des solutions de permanganate de potassium (*Wied. Ann.*, t. XIX, 1883, p. 263).

Chwolson. — Traité de Physique, t. III, 1906, p. 240.

Conrady. — Valeur des réfractions atomiques pour la lumière du sodium (*Z. f. ph. Ch.*, t. III, 1889, p. 210).

Conroy (Sir J.). — Sur les indices de réfraction et les densités des solutions N et $\frac{1}{2}$N de HCl et de chlorures alcalins (*Proc. Roy. Soc.*, t. LXIV, 1899, p. 308).

Cornec (E.). — Contribution à l'étude physico-chimique de la neutralisation. (*Thèse*, Paris, 1912).

Cotton (A.). — Appareils interférentiels à pénombres (*C. R.*, t. CLII, 1911, p. 131).

Cotton (A.) et Mouton (H.). — Divers Mémoires sur la biréfringence magnétique, théorie et expériences (*C. R.*, t. CXLIV, 1907, p. 229. — *Ann. Ch. Ph.*, t. XI, 1907, p. 145, 289; t. XIX, 1910, p. 153; t. XX, 1910, p. 194).

Curie (P.) et Chéneveau (C.). — Sur un appareil pour la détermination des coefficients d'aimantation spécifique des corps faiblement magnétiques et diamagnétiques (*J. Ph.*, 4e série, t. II, 1903, p. 796).

Damien (B.-C.). — Recherches sur le pouvoir réfringent des liquides (*Thèse*, Paris, 18 mai 1881. — *Ann. E. N. S.*, 2e série, t. X, p. 233).

De Heen. — Théorie des solutions (*Bull. Ac. Sc. Belgique*, 1880, p. 48).

Delffs. — Indices de solutions (*Pogg. Ann.*, t. LXXXI, 1850, p. 470).

De Muynck. — Sur les indices de réfraction des solutions aqueuses de sels de Cd (*Wied. Ann.*, t. LIII, 1894, p. 559).

Dijken (D.) — Réfraction moléculaire et dispersion des solutions salines extrêmement étendues, au point de vue de la dissociation (*Z. f. ph. Ch.*, t. XXIV, 1897, p. 81).

Dinklauser (J.). — Pouvoirs réfringents des sels en solution aqueuse (*Wien. Ber.*, 11 mai 1905).

Ditte. — Combinaison du chlorure mercurique avec l'acide chlorhydrique (*C. R.*, t. XCII, 1882, p. 353).

Dorochewski et Dworzanczyk. — Indices de mélanges d'alcool et d'eau (*J. de la Soc. phys.-chim. russe*, t. XL, 1908, p. 101).

Doumer (E.). — Sur les pouvoirs réfringents des sels simples en dissolution (*C. R.*, t. CX, 1898, p. 40).

— Sur les pouvoirs réfringents des sels doubles en dissolution (*C. R.*, t. CX, 1890, p. 139).

— Sur les pouvoirs réfringents moléculaires des sels en dissolution (*C. R.*, t. CX, 1890, p. 957).

— Recherches sur les pouvoirs réfringents moléculaires d'un certain nombre de sels (*Thèse*, Paris, 9 décembre 1892).

Drude (P.). — Sur les indices des mélanges d'acétone et d'eau (*Z. f. ph. Ch.*, t. XXIII, 1897, p. 313).

— Propriétés optiques et théorie des électrons (*Drude Ann.*, t. XIV, 1904, p. 677).

— Lehrbuch der Optik, 1900, p. 360, 2e édition, 1906, p. 368 (traduit par Boll et Cornubert, Gauthier-Villars, éditeur, Paris, 1910-1911).

Duclaux (J.) et Mme E. Wollmann. — La constitution de l'eau (*Soc. Chim. Phys.*, 28 février 1912).

Dufet. — Loi de Gladstone et variation de l'indice moléculaire (*J. Ph.*, t. IV, 2e série, 1885, p. 104).

— Recueil de données numériques sur l'Optique (Paris, 1898).

Duval (H.). — Réfraction moléculaire de composés azoïques (*Bull. Soc. Chim.*, 4e série, t. XI, 1912, p. 17 et 54).

Edwards. — Relation entre *n* et *d* (*Amer. ch. J.*, t. XVI, 1895, p. 625. — *Beibl.*, 1896, p. 364).

Eisenlohr. — Modules optiques (*Z. f. ph. Ch.*, t. LXXV, 1910, p. 600).

Erflk. — Propriétés optiques et théorie des électrons (*Drude Ann.*, t. XXIV, 1907, p. 672).

— La constante de Lochsmidt déduite de la formule de dispersion (*Drude Ann.*, t. XXIII, 1907, p. 594; t. XXIV, 1907, p. 709).

Eykman. — Relation entre *n* et *d* (*Rec. Tr. Pays-Bas*, t. XII, 1893, p. 157, 186, 278; t. XIII, 1894, p. 13; t. XIV, 1895. p. 185; t. XV, 1896, p. 52. — *Beibl.*, 1897, p. 27).

— Travaux divers : *Chemisch Weekblad*, n° 25, 1904; nos 45 et 46, 1906; n° 35, 1908; n° 37, 1909; n° 35, 1911.

Falk (K.-G.). — Variation de l'indice de réfraction avec la température (*J. Amer. Ch. Soc.*, t. XXXI, 1909, p. 86, 806).

Faucon. — Indices de réfraction de quelques solutions salines équimoléculaires (*Thèse École sup. de Pharm.*, Montpellier, 1904).

Féry (C.). — Sur un nouveau réfractomètre (*C. R.*, t. CXIII, 1891, p. 1028).

— Application de l'autocollimation à la mesure des indices de réfraction (*C. R.*, t. CXV, 1892, p. 1309).

— Réfractomètre à cuve chauffable (*C. R.*, t. CXIX, 1894, p. 332).

— Sur l'étude des réactions chimiques dans une masse liquide, par l'indice de réfraction (*C. R.*, t. CXV, 1892, p. 1309).

— Réfractomètre universel de précision pour les liquides (1 brochure, Pellin, constructeur, Paris, 1906).

Forch (C.). — Indices de réfraction de quelques solutions dans CS^2 (*Drude Ann.*, t. VIII, 1902, p. 675).

Forthomme. — Nouveaux procédés pour mesurer les indices de réfraction des liquides. Application aux dissolutions salines (*Thèse*, Nancy, 1860. — *Ann. Ch. Ph.*, t. LX, p. 307).

Fouqué. — Vérification de la loi $\frac{n^2-1}{d}$ = const. pour les dissolutions (*Ann. Obs.*, t. IX, 1868, p 172).

Fricke. — Réfraction et absorption de CS^2 (*Ann. der Phys.*, t. XVI, 1905, p. 865).

Gale. — Sur la relation entre la densité et l'indice de réfraction de l'air (*Ph. Rev.*, t. XIV, 1902, p. 1).

Galitzine (Prince) et Wilip. — L'indice critique (*Cong. de Phys.*, t. I, 1900, p. 668).

Gay. — Sur la solution idéale (*C. R.*, t. CLI, 1910, p. 612, 754).

Getman (F.-H.) et Wilson (F.-B.). — Étude sur les indices de réfraction de quelques solutions (*Amer. Ch. J.*, t. XI, 1908, p. 468).

Gladstone (J.-H.) et Dale (T.-P.). — Recherches sur la réfraction, la dispersion et la variation de l'indice avec la température des liquides (*Phil. Trans.*, t. CXLVIII, 1858, p. 889; t. CLIII, 1863, p. 317. — *Proc. Roy. Soc.*, t. II, 1862-1863, p. 448; t. XLV, 1884, p. 246. — *Chem. Soc. Tr.*, 1891, p. 590. — *Brit. ass. Rep.*, t. XII, 1863).

— Énergie réfractive spécifique des éléments et de leurs composés (*J. ch. Soc.*, t. XVIII, 1870, p. 108).

— Recherches sur les équivalents de réfraction des éléments (*J. ch. Soc.*, t. XXIII, 1872, p. 101. — *Proc. Roy. Soc.*, t. XXXVI, 1868, p. 4, 311. — *Phil. Trans.*, t. CLX, 1870, p. 9).

— Réfraction et équivalents des éléments (*Proc. Roy. Soc.*, t. LX, 1897, p. 140).

Gladstone (J.-H.) et Hibbert. — Sur la réfraction moléculaire des sels et des acides dissous : Ire Partie (*J. ch. Soc.*, t. LXVII, 1895, p. 831).

— *Id.*: IIe Partie (*J. ch. Soc.*, t. LXXI, 1897, p. 822).

Grailich et Handl. — Loi des mélanges (*Wien. Ber.*, t. XXV, 1857, p. 515).

Grummach (L.). — Indices de l'acide acétique et de ses mélanges avec l'eau (*Ann. der Phys.*, t. XXVIII, 1909, p. 217).

Haagen. — Pouvoirs réfringents des éléments (*Pogg. Ann.*, t. CXXXI, 1867, p. 117).

Haller. — Exceptions à la loi d'additivité : sur le benzylcamphre et le benzylidène camphre (*C. R.*, t. CXII, p. 1490; t. CXIII, 1891-1892, p. 22).

Haller et Baüer. — Sur un isomère du diphénylcamphométhane (*C. R.*, t. CXLVI, 1908, p. 717).

Haller (A.) et Muller (Th.). — Études réfractométriques relatives à la constitution d'un certain nombre de corps organiques (*C. R.*, t. CXXVIII, 1899, p. 1370; t. CXXIX, 1899, p. 1005; t. CXXXVIII, 1904, p. 440; t. CXXXIX, 1904, p. 1180).

Hallwachs (W.). — Sur la réfraction des solutions (*Wied. Ann.*, t. XLVII, 1892, p. 380. — *Wied. Ann.*, t. L, 1893, p. 577; t. LV, 1895, p. 282; t. LXVIII, 1899, p. 1).

— Sur la réfraction et la densité des solutions étendues (*Wied. Ann.*, t. LIII, 1894, p. 1).

HANTZSCH. — Étude réfractométrique de l'éther acétylacétique et autres (*Chem. Ber.*, t. XLIII, 1910, p. 3064).

HANTZSCH et MEISENBURG. — Étude réfractométrique sur les composés benzéniques (*Chem. Ber.*, t. XLIII, 1910, p. 95).

HAVELOCK. — Relation entre *n* et *d* (*Congrès de l'Ass. Brit. pour l'Avancement des Sciences*, août 1910. — *Proc. Roy. Soc.*. A, t. LXXXIV, 1910, p. 492).

— Dispersion de la biréfringence (*Proc. Roy. Soc.*, A., t. LXXVII, 1906, p. 170. — A, t. LXXX, 1907, p. 28. — *Ph. Rev.*, t. XXVIII, 1909, p. 136).

HELMHOLTZ. — Formules de dispersion (*Pogg. Ann.*, t. CLIV, 1875. — *J. Ph.*, t. IV, 2e série, 1885, p. 216. — *Wied. Ann.*, t. XLVIII, 1893, p. 389).

HESS. — Sur la formule de Pulfrich relative aux mélanges de deux liquides (*Wien. Ber.*, t. CXIV, 1905, p. 1231).

— *Id.* (*Wien. Ber.*, 26 avril 1906. — *Ann. der Phys.*, t. XXVII, 1908, p. 589).

HIBBERT. — Formule entre *n* et *d* (*Phil. Mag.*, t. V, p. 40, 268. — *Ch. News*, t. LXXII, 1895, p. 154).

HOËK et OUDEMANS. — Indices de solutions (*Pogg. Ann.*, t. CXII, 1864, p. 347).

HOFFMANN. — Indices de solutions (*Pogg. Ann.*, t. CXXXIII, 1868, p. 575).

HOMFRAY (Mlle Ida-F.). — Réfraction moléculaire de quelques mélanges liquides à point d'ébullition constant (*J. ch. Soc.*, t. LXXXVII-LXXXVIII, n° 115, 1905, p. 1430).

— Réfraction moléculaire de la diméthylpyrone et de ses dérivés; tétravalence de l'oxygène (*J. ch. Soc.*, *Id.*, 1905, p. 1443).

HOVING. — Étude des dérivés du laurolène (*Thèse*, Groningen, 1911).

HUBBARD. — Constantes optiques de solvants purs (*Z. f. ph. Ch.*, 1910, t. LXXIV, p. 207).

JAMIN. — La réfraction et la compression de l'eau (*Ann. Ch. Ph.*, t. LII).

JOHST. — Mélanges d'aniline et d'alcool (*Wied. Ann.*, t. XX, n° 9, 1883, p. 56).

JONES. — Théorie des hydrates et solvates (*Amer. Ch. J.*, t. XXXIII, 1905, p. 584).

JONES (H.-C.) et GETMAN (F.-H.). — Existence d'hydrates dans les solutions aqueuses concentrées d'électrolytes (*Z. f. ph. Ch.*, t. XLIX, 1904, p. 385).

KANONNIKOFF. — Pouvoirs réfringents des éléments (*J. f. prakt. Ch.*, t. XXXI, 1885, p. 321; t. XXXII, 1885, p. 520).

KETTELER. — Sur la formule de dispersion (*Wied. Ann.*, t. XII, 1881, p. 481). — *Theoret. Optik*, p. 559, Braunchweig, 1885. — *Wied. Ann.*, t. XXX, 1887, p. 299).

— Constance du pouvoir réfringent (*Wied. Ann.*, t. XXX, 1887, p. 285).

— Étude expérimentale du pouvoir réfringent des liquides entre des tem-

pératures très écartées (*Wied. Ann.*, t. XXXIII, 1888, p. 353 ; t. XXXV, 1888, p. 662).

KLING (A.). — La Tautomérie (*Rev. gén. Sc.*, 1907).

— Contribution à l'étude des alcools cétoniques (*Thèse*, Paris, 1905).

KNOPS. — Études de spectro-stéréochimie (*Lieb. Ann.*, t. CCXLVIII, 1888, p. 198).

KOWALSKI (J. DE) et MODZELEWSKI (J. DE). — Sur les indices de réfraction des mélanges de liquides (*C. R.*, t. CXXXIII, 1901, p. 33).

LANDOLT. — Formule des mélanges et indices des mélanges (*Pogg. Ann.*, t. CXVII, 1862, p. 353; t. CXXII, 1864, p. 545; t. CXXIII, 1864, p. 595).

LANDOLT et BÖRNSTEIN. — Physikalische-chemische Tabellen. Springer, Berlin, 1906.

LANGEVIN (P.). — Cours du Collège de France, sur la théorie des électrons, 1905 (*non publié*).

— Biréfringence électrique et magnétique (*C. R.*, 16 août 1910. — *Le Radium*, t. VII, septembre 1910).

LAPLACE. — Formule $\frac{n^2 - 1}{d} = \text{const.}$ (*Traité de Mécanique céleste*, t. IV, Livre X, p. 232).

LARMOR (J.). — Théories optiques (*Phil. Trans.*, A, t. CXC, 1898, p. 232).

LE BLANC. — Étude d'Optique chimique dans ses rapports avec la théorie de la dissociation (*Z. f. ph. Ch.*, t. IV, 1889, p. 553).

LE BLANC et ROHLAND. — Sur l'influence de la dissociation électrolytique, de l'état d'agrégation ou du dissolvant sur le pouvoir réfringent de quelques corps (*Z. f. ph. Ch.*, t. XIX, 1896, p. 261).

LEDUC (A.). — Sur la conservation de l'énergie réfractive dans les mélanges d'alcool et d'eau (*C. R.*, t. CXXXIV, 1902, p. 645).

LORENZ. — Constante de réfraction (*Pogg. Ann.*, t. CXVIII, 1863, p. 111). — *Wied. Ann.*, t. XI, 1880, p. 70. — *Œuvres scientifiques*, revues et annotées par E. Valentiner, t. I, fasc. 2, 1898, p. 211 et 299).

LORENTZ. — Constante de réfraction déduite de la théorie électromagnétique de la lumière (*Wied. Ann.*, t. IX, 1880, p. 641).

— Sur la théorie des électrons (*Mémoires publiés par la Société française de Physique*, rassemblés par MM. Abraham et Langevin, fasc. 1, 1905, p. 430).

— The Theory et Electrons (édition anglaise).

MAC-COMB. — Biréfringence magnétique (*Ph. Rev.*, t. XXIX, 1909, p. 525).

MAC-LAURIN. — Sur une formule de dispersion optique (*Proc. Roy. Soc.*, A, t. LXXXI, 1908, p. 367).

MAGRI. — Relations entre l'indice de réfraction et la densité de l'air (*Ph. Z.*, t. VI, 1905, p. 629). — *Nuov. Cim.*, t. VII, n° 5, 1904, p. 81).

MARIE (C.) et MARQUIS (R.). — Propriétés de la solution de SO^4Na^2 (*C. R.*, t. CXXXVI, 1903, p. 684).

MASCART. — Compressibilité de l'eau et réfraction (*C. R.*, t. LXXVIII. — *Pogg. Ann.*, t. CLIII).

MOUREU (C.). — Réfraction moléculaire des composés à fonction acétylénique (*Ann. Ch. Ph.*, 8e série, t. VII, 1906).

MULLER (P.-Th.). — Méthode optique différentielle et applications (*Bull. Soc. chim.*, t. XXVII, 1902, p. 1018).

NASINI et COSTA. — Sur la réfraction et la dispersion du soufre dans ses composés (*Z. f. ph. Ch.* (ref.), t. IX, 1892, p. 638).

NATANSON. — Sur la théorie électromagnétique de la dispersion et de l'absorption (*Bull. Acad. Sc. Cracovie*, avril 1907, p. 316).

— Biréfringence artificielle (*Bull. Acad. Sc. Cracovie*, juin 1910).

PASCAL. — Dispersion et magnétisme (*C. R.*, t. CLII, 1911, p. 1854).

PASCHEN. — Expériences sur la dispersion (*Wied. Ann.*, t. LIII, 1894, p. 812).

PAWLEWSKI (Br.). — Indices et densités de solutions de tungstate de sodium (*Chem. Ber.*, t. XXXIII, 1900, p. 1223).

PELLINI (G.) et MENIN (R.). — Sur l'indice de réfraction du tellure dans quelques-uns de ses composés (*Gazz.*, t. XXX, II, 1900, p. 165).

PERKIN (W.-H.). — Pouvoir réfringent et rotatoire magnétique de quelques carbures benzéniques (*J. ch. Soc.*, t. LXXVII, 1900, p. 267).

PERRIN (J.). — Sur l'eau de cristallisation (*Soc. Phys.*, 19 avril 1907).

PICHOT. — Indices de solutions (*C. R.*, t. XLVIII, 1859).

POPE (J.-W.). — Constantes de réfraction des sels cristallisés (*J. Ch. Soc.*, t. LXIX, 1896, p. 1530).

PULFRICH (C.). — Nouveau réfractomètre à réflexion totale (*Wied. Ann.*, t. XXX, 1887, p. 193, 317 et 487. — *J. Ph.*, 2e série, t. II, 1887, p. 343. — *Z. f. Inst.*, t. VIII, 1888, p. 47).

— Sur les propriétés réfractives des mélanges de liquides (*Z. f. ph. Ch.*, t. IV, 1889, p. 561).

— Réfractomètre universel (*J. Ph.*, 3e série, t. V, 1896, p. 73. — Catalogue de C. Zeiss, Iéna, 1893. — *Z. f. Inst.*, t. XVIII, 1898, p. 107).

QUINCKE. — Compressibilité de l'eau et de la glycérine (*Wied. Ann.*, t. XIX, 1883).

RAMSAY et SHIELDS. — Théorie de l'association moléculaire dans les solutions (*J. Ch. Soc.: Trans.*, 1893, p. 1089).

ROHLAND (P.). — Réfraction de CH^2 (*Z. f. ph. Ch.*, t. LXXIV, 1910, p. 382).

RÖHRS (F.). — Réfraction moléculaire, volume moléculaire et dissociation dans des dissolvants autres que l'eau (*Ann. der Phys.*, t. XXXVII, 1912, p. 289).

RÖNTGEN et ZEHNDER. — Compressibilité des liquides (*Wied. Ann.*, 1891, p. 1 et 24).

ROTH (Prof. W.-A.) et F. EISENLOHR. — Refraktometrisches Hilsbuch, Verlag von Neit et Comp., Leipzig, 1912.

RUBENS (H.). — Sur la formule de dispersion de Ketteler-Helmholtz (*Wied. Ann.*, t. LIV, 1895, p. 476).

— Mesures de dispersion (*Wied. Ann.*, t. XLV, 1892, p. 238; t. LI, 1894, p. 381; t. LIII, 1894, p. 267).

Rubens (H.) et **Nichols** (E.-F.). — Dispersion du quartz (*Wied. Ann.*, t. LX, 1897, p. 418).

Rudolphi (M.). — Réfraction moléculaire de l'hydrate de chloral dans différents dissolvants (*Z. f. ph. Ch.*, t. XXXVII, 1901, p. 426).

Rühlmann. — Indices de solutions (*Pogg. Ann.*, t. CXXXII, 1867, p. 1 et 177).

Sagnac (G.), — Sur la théorie des diélectriques et la formule de Clausius (*J. Ph.*, 4e série, t. VI, 1907, p. 273).

— Interféromètre à faisceaux lumineux superposés inverses (*C. R.*, t. CL, 1910, p. 1676).

Schmidt. — Constantes optiques de corps organiques (*Chem. Ber.*, t. XXXVI, 1903, p. 1459).

Schrauf. — Indices de solutions (*Pogg. Ann.*, t. CXIX, 1863, p. 461 et 553; t. CXXVI, 1865, p. 177; t. CXXVII, 1866, p. 175 et 344).

Schütt. — Sur la réfraction moléculaire des composés chimiques en dissolution. Ire Partie : NaCl (*Z. f. ph. Ch.*, t. V, 1890, p. 349).

— IIe Partie : Bromure d'éthylène et alcool propylique (*Z. f. ph. Ch.*, t. IX, 1892, p. 351).

Schwers. — La densité et l'indice de réfraction des solutions. Nouvelles contributions à l'étude des solutions (*J. Ch. Ph.*, t. VIII, n° 10, 1910, p. 630).

— *Id.*, t. IX, n° 1, 1911, p. 15.

— Propriétés optiques des mélanges binaires (*J. Ch. Ph.*, t. IX, n° 2, 1911, p. 325).

Seguin. — Expériences sur les indices de réfraction des dissolutions (*Thèse*, Paris, 17 mai 1852).

Seitz. — Rapport $\frac{e}{m}$ (*Drude Ann.*, t. VI, 1901, p. 1).

Sidersky. — La réfractométrie et ses applications pratiques : Encyclopédie Léauté, Paris, 1909.

Siertsema. — Indices de solutions de NaCl (*Inaug. Diss.*, Groningue, 1890. — *Beibl.*, t. XIV, 1890, p. 801).

Simon (H.). — Rapport $\frac{e}{m}$ (*Wied. Ann.*, t. LXIX, 1899, p. 589).

Skinner. — Biréfringence magnétique (*Ph. Rev.*, t. XXIX, 1909, p. 541).

Skinner (C.-A.) et **Tukermann** (L.-B.). — Interféromètre à pénombres (*Ph. Z.*, t. XII, 1911, p. 120).

Smedley. — Étude réfractométrique de cétones (*J. Ch. Soc.*, t. XCVII, 1910, p. 1482 et 1490).

Smiles. — Les relations entre la constitution chimique et quelques propriétés physiques, Londres, 1911.

Tables de constantes de la Société de Physique, Gauthier-Villars, éditeur, Paris, 1912.

Tables internationales de données numériques, Gauthier-Villars, éditeur, Paris, 1912.

Tchougaeff (L.) et **Koch** (P.). — Sur une anomalie de la réfraction moléculaire dans la série des glyoximes substituées (*C. R.*, t. CLIII, 1911, p. 259).

Tutton. — Étude des pouvoirs réfringents des séléniates normaux de KRb, Cs, à l'état cristallisé et à l'état dissous (*J. ch. Soc.*, t. LXXI, 1897, p. 236 et 911).

Van Aubel. — Sur les indices de réfraction de mélanges d'aldéhyde et d'acétone avec l'eau (*J. Ph.*, 3ᵉ série, t. IV, 1895, p. 480).

— Sur les indices de réfraction des mélanges de liquides (*C. R.*, t. CXXXIV, 1902, p. 986).

— Sur l'indice de réfraction des solutions (*C. R.*, t. CXXXIX, 1904, p. 126).

— Sur la relation de Pulfrich entre la contraction du volume et le pouvoir réfringent des mélanges liquides (*C. R.*, t. CL, 1910, p. 211).

Van der Willigen. — Réfraction et dispersion de diverses solutions (*Arch. du Musée Teyler*, t. II, 1867; I, t. III, 1868; I, t. III, 1869; I, 1868, p. 74; II, 1869, p. 199, 222, 238; III, 1874, p. 15).

Van Laar. — Théorie des solutions (*Z. f. ph. Ch.*, t. XXXI, 1899, p. 1).

Veley (V.-H.) et **Manley** (J.-J.). — Quelques propriétés physiques des solutions de AzO^3H (*Proc. Roy. Soc.*, t. LXIX, 1901, p. 86).

— Recherche sur l'indice de réfraction de SO^4H^2 à diverses concentrations (*Proc. Roy. Soc.*, t. LXXVI, 1905, p. 469).

Verschaffelt. — Indices de réfraction de mélanges d'eau, d'alcools et d'acides gras (*Bull. Ac. Sc. Belgique*, t. XXVII, 3, 1894, p. 69).

— Application du réfractomètre à l'étude des réactions chimiques (*Ibid.*, 1894, p. 49).

Voigt (W.). — Étude sur la formule $\frac{n^2-1}{d}$ (*Drude Ann.*, t. VI, 1901, p. 459).

Wagner. — Détermination quantitative de la concentration des solutions salines aqueuses, à l'aide du réfractomètre à immersion de Zeiss, Iéna, 1903.

— Tables d'indices de solutions normales avec le réfractomètre à immersion (Iéna, 1903, Sondershausen, 1907).

Walden. — Études réfractométriques sur les corps organiques (*Z. f. ph. Ch.*, t. LIX, 1907, p. 385).

Wallot (J.). — Emploi du compensateur en coin d'Arago pour la mesure des indices de réfraction des liquides (*Drude Ann.*, t. XI, 1903, p. 355).

— Variation de l'indice des solutions salines avec la concentration (*Drude Ann.*, t. XI, 1903, p. 593).

Wallot (J.). — Forme donnée par Beer et Landolt au pouvoir réfringent spécifique (*Drude Ann.*, t. XI, 1903, p. 605).

Walter (B.). — Sur les indices de réfraction des dissolutions salines très étendues des sels de même concentration moléculaire (*Wied. Ann.*, t. XXXVIII, 1889, p. 107).

— Sur les indices de réfraction des solutions salines (*C. R.*, t. CX, 1890, p. 708).

Wegner. — Indices des solutions de sels haloïdes (*Inaug. Diss.*, Berlin, 1889. — *Beibl.*, t. XIV, 1890, p. 586).

WEISS (A.) et WEISS (E.). — Loi des mélanges (*Wien. Ber.*, 1859, t. XXXIII).

WINKELMANN. — Optik : 1[re] édition, article de Pülfrich. 2[e] édition, article de Martens, 1906, p. 650.

WINTGEN (R.). — Dissertation, p. 50, Bonn, 1908.

WULLNER. — Indices de l'eau, glycérine, alcool, CS^2 ; mélanges de ces liquides ; solutions de $ZnCl^2$ (*Pogg. Ann.*, t. CXXXIII, 1868, p. 1).

YOUNG (S.) et FORTEY (E.-C.). — Réfraction et rotation magnétique de l'hexaméthylène et de ses dérivés chlorés (*J. ch. Soc.*, t. LXXVII, 1900, p. 372).

ZECCHINI (F.). — Relation entre n et d (*Gazz.*, t. XXV, 1895, p. 269).

— Relation entre la dissociation électrolytique et le pouvoir réfringent (*Gazz.*, t. XXXV, 1905, p. 65).

ZOPPELLARI. — Relation entre la dissociation électrolytique et le pouvoir réfringent ; non-électrolytes en solution (*Gazz.*, t. XXXV, 1905, p. 355).

FIN.

TABLE DES MATIÈRES.

CHAPITRE III.

CHAPITRE IV.

CHAPITRE V.

CHAPITRE VI.

CHAPITRE VII.

FIN DE LA TABLE DES MATIÈRES.

50193 Paris. — Imprimerie GAUTHIER-VILLARS, quai des Grands-Augustins, 55.

